THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

PARIS 6

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE DOCTEUR DE 3ème CYCLE

Spécialité : PHYSIQUE, Mention : ELECTRONIQUE

par

Sylvie LEROY

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES D'UN FILM DE POLYACRYLONITRILE ELECTROPOLYMERISE

Soutenue le 27 juin 1983, devant la Commission d'Examen

MM.	AUVRAY	Président
	VAIRON BERNIER BOIZIAU LECAYON	Examinateurs

Library
Lutheran
Sem.

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS 6

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE DOCTEUR DE 3ème CYCLE

Spécialité : PHYSIQUE, Mention : ELECTRONIQUE

par

Sylvie LEROY

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES D'UN FILM DE POLYACRYLONITRILE ELECTROPOLYMERISE

Soutenue le 27 juin 1983, devant la Commission d'Examen

MM.	AUVRAY	Président
	VAIRON BERNIER BOIZIAU LECAYON	Examinateurs

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur AUVRAY qui a assuré une part importante de ma formation et a bien voulu assurer la présidence du jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur VAIRON et à Monsieur BERNIER qui ont accepté de faire partie du jury.

Monsieur MANUS m'a accueillie dans le Service de Physique des Atomes et des Surfaces du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay et je l'en remercie.

Je veux ici témoigner de ma profonde reconnaissance envers Messieurs BOIZIAU et LECAVON qui m'ont guidée dans ce travail.

Les discussions avec Cécile REYNAUD et Gilbert ZALCZER m'ont facilité la compréhension de certains problèmes théoriques.

J'ai trouvé aide et assistance auprès de nombreux collègues du SPAS et du DPC.

Que tous trouvent maintenant l'expression chaleureuse de mes remerciements, ainsi que Mesdames CHAUCHON et DEPREZ pour leur contribution à la présentation de ce mémoire.

SOMMAIRE

- INTRODUCTION 1

Légendes des figures Introduction 9

I - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 15

1 - Electropolymérisation en milieu organique aprotique

a) Milieu réactionnel

- Solution électrolytique
- Electrodes de travail

b) Cellule d'électrolyse et potentiel d'électrode

2 - Traitement thermique des films de PAN

a) Système de pompage
b) Enceinte de traitement
c) Instrumentation

3 - Etude des échantillons par spectroscopie infra-rouge

a) Description du spectroscope utilisé
b) Le dispositif de réflexions spéculaires multiples à deux miroirs parallèles
c) Interprétation des spectres infra-rouges

Légendes des figures Chapitre I 25

II - STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET MÉCANISME DE CROISSANCE D'UN FILM DE PAN 32

1 - Résultats

2 - Mécanisme de croissance

a) La concentration en monomère dans l'espace réactionnel

b) La circulation des électrons

Légendes des figures Chapitre II 37

III - ALTERATIONS DE STRUCTURE ET MÉCANISME DE LEUR FORMATION 41

1 - Observations

2 - Mécanisme de formation des altérations

a) Segmentation des chaînes

- Formation des liaisons vinyliques terminales du type cis
- Formation des liaisons vinyliques terminales du type trans

b) Cyclisation

c) Liaisons azote-hydrogène

Légendes des figures Chapitre III 47

IV - EVOLUTION DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE INDUITE PAR TRAITEMENT THERMIQUE 59

1 - Expérimentation

2 - Résultats

3 - Transformations dans la structure moléculaire d'un échantillon traité à 200°C sous vide

4 - Evolutions structurales d'un film chauffé à des températures supérieures à 200°C sous vide

a) A 300°C
b) A 400°C
c) A 450°C
d) A 600°C

5 - Evolutions de la structure moléculaire d'un film soumis à température de 200°C à l'air ambiant

Légendes des figures Chapitre IV 72

- CONCLUSION 78

- ANNEXES 81

1 - Méthodes de caractérisation élémentaire des films

2 - La spectroscopie de désexcitation d'atomes métastables (MDS)

3 - Le procédé de pulvérisation triode

4 - Eléments de théorie sur les spectres moléculaires

- BIBLIOGRAPHIE 96

INTRODUCTION

L'acrylonitrile, obtenu par un chimiste français MOUREU à la fin du siècle dernier, reste une curiosité de laboratoire jusqu'au début des années 30. Avec son utilisation dans l'élaboration de caoutchoucs par des chimistes allemands, il devient l'un des composés les plus utilisés.

Sa consommation mondiale atteint, en 1974, un million de tonnes qui servent à la fabrication des résines (16 %), du caoutchouc synthétique (6 %) et des fibres textiles (75 %) / 1 /.

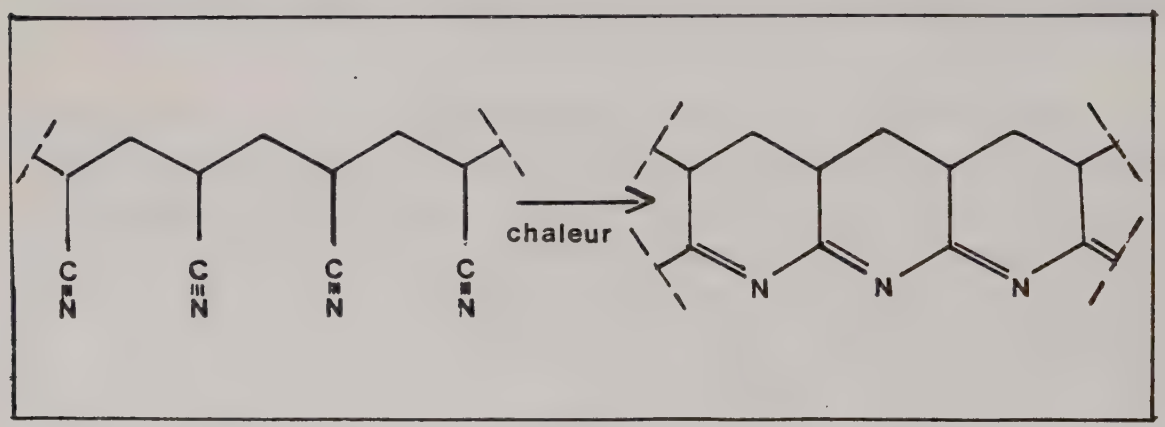
Les fibres acryliques représentent 20 % de la production des fibres synthétiques (Orlon, Crylor, Wolcrylon). Elles sont pratiquement insensibles à l'eau, aux solvants courants. Elles résistent bien à la lumière solaire, aux bactéries / 2 /. Les fibres de carbone (traitement thermique des fibres de polyacrylonitrile préoxydées à 200-300°C puis chauffées à 1 000°C en présence d'hydrogène) et les fibres de graphite (traitement thermique prolongé à 3 000°C) présentent une résistance mécanique élevée.

La copolymérisation de l'acrylonitrile avec l'acide acrylique permet d'obtenir des fibres textiles ayant une bonne affinité pour les colorants acides ou basiques (l'Acrilan contient 85 % d'acrylonitrile). La copolymérisation du nitrile acrylique avec le butadiène permet d'obtenir un latex très résistant aux huiles minérales et au pétrole (le Perbunan contient 25 à 45 % d'acrylonitrile).

Ce produit présente assurément un intérêt industriel mais aussi un intérêt scientifique certain. Depuis 1967, 4 547 articles ont été publiés sur les techniques de préparation, les propriétés mécaniques, diélectriques, thermiques (...) du polyacrylonitrile / 3 /.

Sa polymérisation est généralement effectuée en solution ou en émulsion aqueuse ; elle est initiée par des systèmes redox / 4, 5 / ou par voie radicalaire / 6 /.

Le monomère, de formule chimique : $CH_2 = CH - C \equiv N$ est caractérisé par un substituant nitrile qui donne à la molécule un caractère polaire (moment dipolaire élevé : 3.9 Debye / 7 /). Dans le polymère, l'interaction des groupements nitriles voisins provoque une cyclisation interne / 8 /. Ce processus est à l'origine de la coloration du polyacrylonitrile sous l'influence de la chaleur et constitue une des propriétés les plus étudiées.



Depuis quelques années, l'étude des films minces de polymères a pris un essor considérable, suscité par l'importance des problèmes pratiques posés, en particulier dans le domaine des revêtements de surface (protection contre la corrosion, lubrification).

Intégré dans le programme d'une équipe orientée vers les études de surface, le travail présenté ici est donc naturellement tourné vers l'analyse des propriétés de films minces de polyacrylonitrile.

- MÉTHODES DE PRÉPARATION DES FILMS MINCES DE POLYMÈRE

L'élaboration des films de polymère s'est d'abord faite par évaporation thermique / 9 /, ou par décharge de plasma / 10, 11 /.

Les films obtenus sont homogènes, d'épaisseur variable mais sont peu adhérents et présentent une structure désordonnée. Ils ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre.

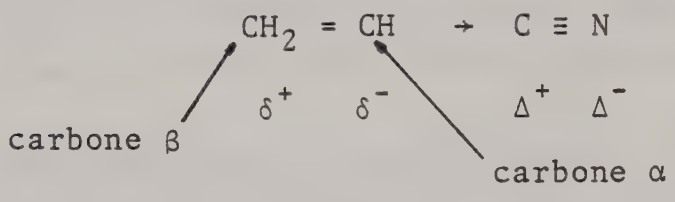
D'autre part, la modélisation des processus physiques ne tient pas compte de la nature particulière de l'interface film-substrat.

Les films analysés ici ont été préparés par électropolymérisation.

La polymérisation en solution de l'acrylonitrile par réduction électrochimique a été étudiée par de nombreux auteurs / 12, 13 / et il est admis que le mécanisme de la polymérisation est du type anionique / 14, 15, 16 /. Cette technique, qui a déjà permis la formation d'un dépôt inhomogène de polyacrylonitrile / 17, 18 /, a été adoptée dans le laboratoire et améliorée afin de greffer des films de polyacrylonitrile quasi-cristallins sur substrats métalliques usuels tels que fer / 19 / et nickel / 20 / (figures 1 à 3).

L'électropolymérisation offre la possibilité de contrôler l'apport d'énergie nécessaire à l'amorçage de la réaction de polymérisation par l'intermédiaire du potentiel d'électrode, et ainsi de sélectionner les espèces concernées par la réaction. Elle permet aussi de suivre sa cinétique par la mesure du courant d'électrolyse. Les conditions physiques (présence du champ électrique) et chimiques (pureté du milieu réactionnel) nous ont permis d'obtenir des films reproductibles de composition chimique définie, d'organisation moléculaire ordonnée et stable, d'épaisseur variable.

Ainsi, la molécule d'acrylonitrile est un composé polymérisable, simple. Sa double liaison carbone-carbone et son substituant nitrile expliquent sa réativité : sous l'effet inductif exercé par le substituant nitrile, porteur du dipôle Δ^+, Δ^-, la mobilité des électrons de la liaison π conduit à la distribution électronique suivante :



où δ^+, δ^- représentent les charges partielles induites par la délocalisation du nuage électronique (le signe → symbolise l'effet inductif).

La double liaison carbone-carbone est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π, celle-ci étant moins stable que la première. L'ouverture de la liaison π est responsable des propriétés d'addivité qui vont favoriser l'électropolymérisation.

De même qu'en polymérisation chimique, on considère les trois étapes : initiation, propagation, terminaison.

- MÉCANISME D'INITIATION

Comme l'acrylonitrile n'est pas un composé ionique, on peut supposer que sous l'effet du champ électrique intense au voisinage de l'électrode, les molécules d'acrylonitrile évoluent de telle manière qu'il y a séparation des charges et apparition de formes à caractère ionique.

L'apparition d'une charge positive partielle sur le carbone β permet le transfert électronique direct entre l'élec-

trode et l'extrémité vinylique du monomère d'acrylonitrile. Il y a établissement d'une liaison chimique, métal-molécule, forte (quelques eV). Le doublet π de la double liaison bascule sur l'atome de carbone situé en α du substituant nitrile.

Donc, ce sont les atomes métalliques de la cathode qui agissent comme initiateurs en fournissant les électrons au milieu réactionnel.

- MÉCANISME DE CROISSANCE

Le dépôt cathodique d'un film électropolymérisé résulte d'une succession de réactions de Michaël / 21 / :

Le radical anion adsorbé (molécule donneuse d'électrons) réagit avec le carbone β d'une molécule d'acrylonitrile polarisée (molécule accepteur) en lui cédant son doublet électronique. Le nouvel anion réagit à son tour de façon analogue avec une autre molécule d'acrylonitrile.

Les molécules de monomère réagissent sur l'extrémité active des chaînes carboanioniques en croissance.

- MÉCANISME DE TERMINAISON

Les réactions présentées en polymérisation chimique sous le nom de réactions de terminaisons cinétiques, provoquent l'arrêt de la polymérisation par désactivation des centres actifs.

Dans les mécanismes à caractère ionique, l'arrêt de la croissance des macromolécules se réalise par combinaison avec un ion de signe opposé : ce sont en particulier des réactions

de transfert de protons provenant d'impuretés (eau résiduelle) ou d'atomes d'hydrogène labile appartenant soit au solvant, soit à l'électrolyte support / 22 /.

Ce type de désexcitation intervient nécessairement au moment de l'arrêt du processus d'électropolymérisation (ouverture du circuit électrique). Il peut aussi intervenir au cours de la croissance ; il est dans ce cas générateur de défauts structuraux.

L'étude détaillée de la structure du film, incluant l'analyse de la nature et de l'origine des défauts, est nécessaire avant toutes modélisations physiques. Elle doit être complétée par l'examen des transformations subies par le film au cours de traitements thermiques. L'interprétation des résultats obtenus par ailleurs en dépend : les propriétés électroniques du polyacrylonitrile électropolymérisé ainsi que leur évolution en fonction, soit de l'épaisseur du film, soit des traitements thermiques imposés aux échantillons, ont pu être mises en évidence par des techniques de spectroscopie d'électrons (Annexe Expérimentale 2) / 23, 24 /.

Les transformations observées sont réversibles jusqu'à 200°C, au-delà elles sont irréversibles.

D'autre part, le rôle des impuretés, telles que l'oxygène sur les transformations induites par les traitements thermiques nécessite aussi d'être pris en considération.

Le but du présent travail consiste à étudier l'influence de la température, de la pression et de la durée du traitement sur l'évolution de la structure moléculaire du film, et de caractériser ses transformations, en utilisant la spectroscopie d'absorption infra-rouge.

Dans un premier chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales mises en oeuvre (préparation des échantillons, traitement thermique, étude spectroscopique).

Nous exposons, dans le second chapitre, les principales caractéristiques structurales des échantillons. Nous proposons un mécanisme gouvernant la croissance du film et, dans un troisième chapitre, un mécanisme de formation des altérations observées.

Enfin, l'étude des étapes significatives de la transformation du film de polyacrylonitrile au cours de traitements thermiques conduisant à la production de fibres de carbone, fait l'objet du quatrième chapitre.

GLOSSAIRE

Dans la suite de l'exposé, le lecteur rencontrera des termes qu'il est utile de définir dès maintenant :

1 - P.A.N. : polyacrylonitrile (polymère à -C≡N pendants) : échantillon issu de l'électropolymérisation.

2 - PAN cyclisé : les chaînes de polymère présentent des cycles intra-chaîne par établissement de liaisons imines conjuguées.

3 - PAN réticulé : des ponts sont établis entre chaînes par l'établissement de liaisons imino-nitrile ou liaisons carbone-carbone.

4 - PAN déhydrogéné : le polymère a perdu tout ou partie de ses atomes d'hydrogène.

5 - PAN dénitrogéné : le polymère a perdu tout ou partie de ses atomes d'azote.

Le passage de 1 à 2 ou 3 correspond à une transformation de type allotropique.

Le passage de 1 ou 2 ou 3 à 4 ou 5 correspond à une transformation chimique. La forme achevée de cette transformation est l'obtention de fibres de carbone.

LÉGENDES DES FIGURES INTRODUCTION

Figure 1 : Microscopie électronique à balayage (Annexe Expérimentale 1).

Photo a : Film homogène sur nickel. La trace blanche est une entaille réalisée dans le film pour montrer son existence.

Photo b : Pas de film sur aliminium. (amas boursouflés de polymère).

Figure 2 : Courbes enregistrées pendant l'électrolyse.

A : Courbe Intensité-Potentiel.
Vitesse de balayage : 2,5 $\mu A.cm^{-2}$.
(----) courbes sans monomère.
(——) courbes avec monomère,
concentration : 5.10^{-1} $M.1^{-1}$
temps de polarisation : 10 secondes.

Entre l'origine des potentiels et -2,1 V, le courant traversant la cellule d'électrolyse est négligeable. Aux potentiels plus négatifs, il apparaît une augmentation rapide de ce courant.

Une vague de réduction apparaît pour une valeur de potentiel égale à : -2,34 Volts : une monocouche de molécules d'acrylonitrile est déposée à la surface d'une électrode de nickel. Elle n'existe pas à la surface d'une électrode d'aluminium.

Au-delà de cette vague, le courant augmente rapidement : cette région correspond à la croissance d'un film de polymère.

B : Courbe Intensité-Temps.
Concentration en monomère : 5.10^{-1} $M.1^{-1}$
Temps de polarisation : 10 secondes
Potentiel d'électrode : -2,8 Volts

La fermeture du circuit d'électrolyse s'accompagne d'une montée rapide de la densité de courant. Après le maximum, la densité de courant diminue de façon sensiblement linéaire : le film déposé sur le nickel est conducteur.

Ce processus n'existe pas dans le cas de l'aluminium qui est toujours recouvert d'une fine couche d'alumine isolante.

Figure 3 : Caractérisation élémentaire du film de PAN (Annexe Expérimentale 1).

A : Spectre Auger d'une surface d'électrode de Nickel.
Concentration en monomère : 5.10^{-1} $M.1^{-1}$.
Temps de polarisation : 10 secondes
Conditions d'analyses E_p : 3 kV
I_p : 10^{-8} A
Ø faisceau incident : 10 µm

a. Spectre Auger de l'électrode de nickel avant électropolymérisation et b : celui de l'échantillon obtenu après électropolymérisation.

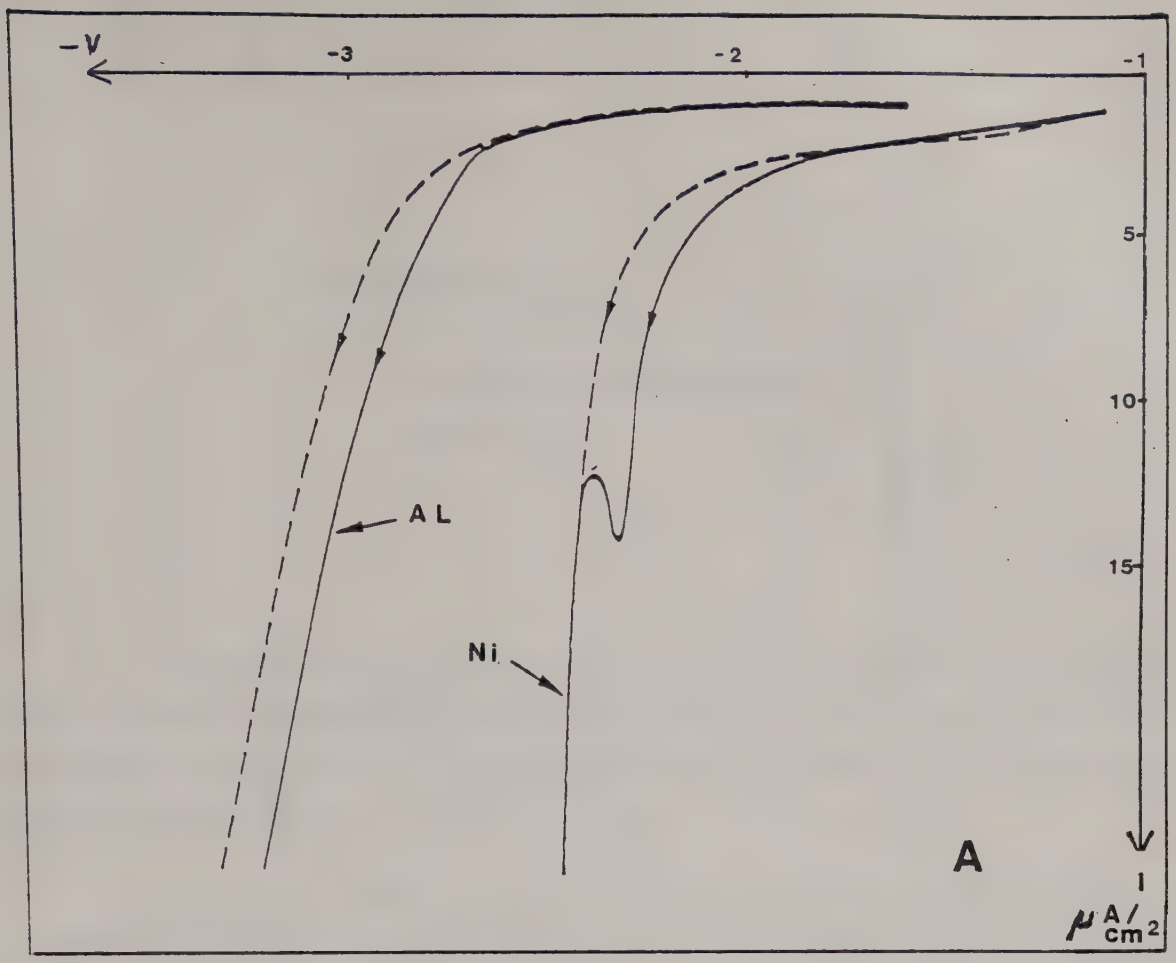
Les raies caractéristiques du substrat ont disparu ; seules les raies du carbone et de l'azote apparaissent (la présence de l'hydrogène est indécelable par spectroscopie Auger) : le composé est organique.

B : Spectre S IMS (ions positifs) de la surface d'électrode de fer polarisée à -2,8 Volts pendant 100 ms.

Conditions d'analyse E_p (ions Argon) : 1 kV
I_p : 10^{-9} A
Masse : 0 → 70

Le spectre montre l'existence dans le film de groupements carbonés allant jusqu'à C_5^+ = le film est un polymère.

Figure 1



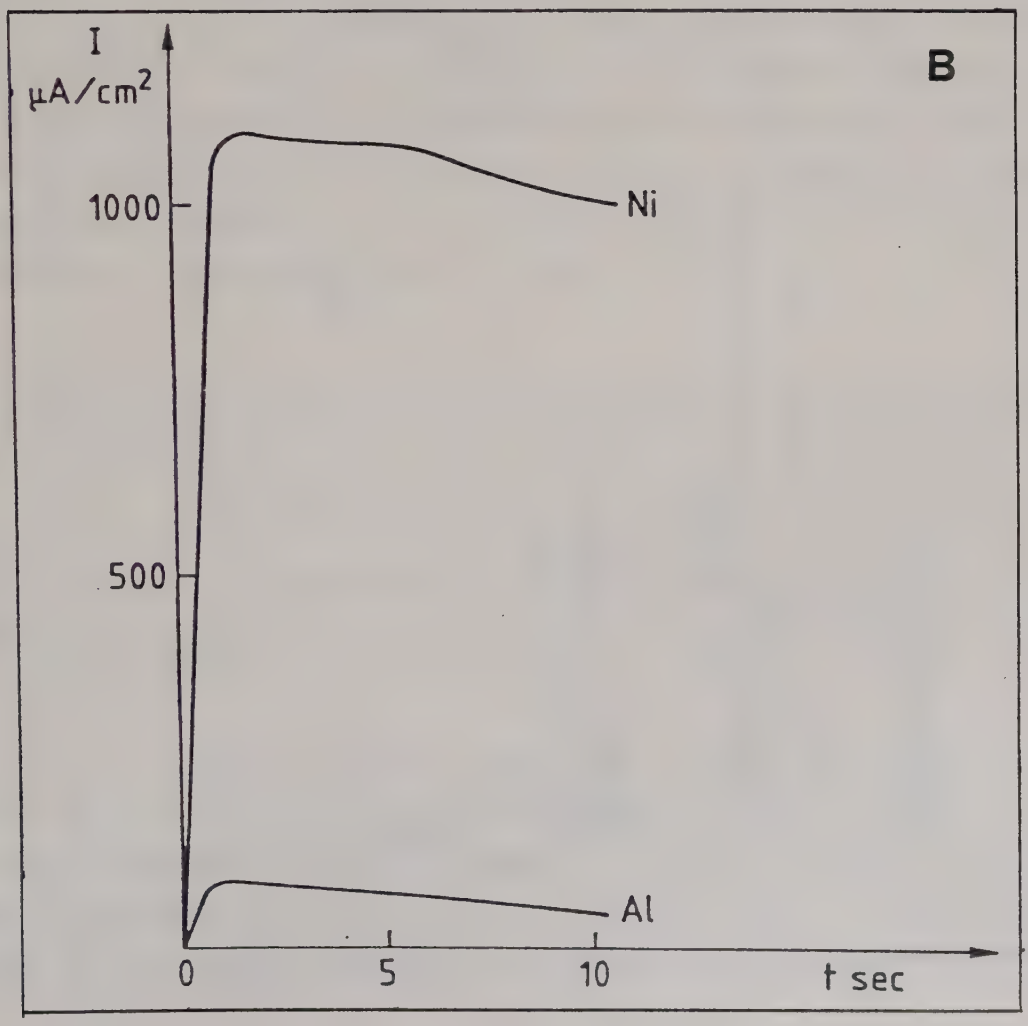
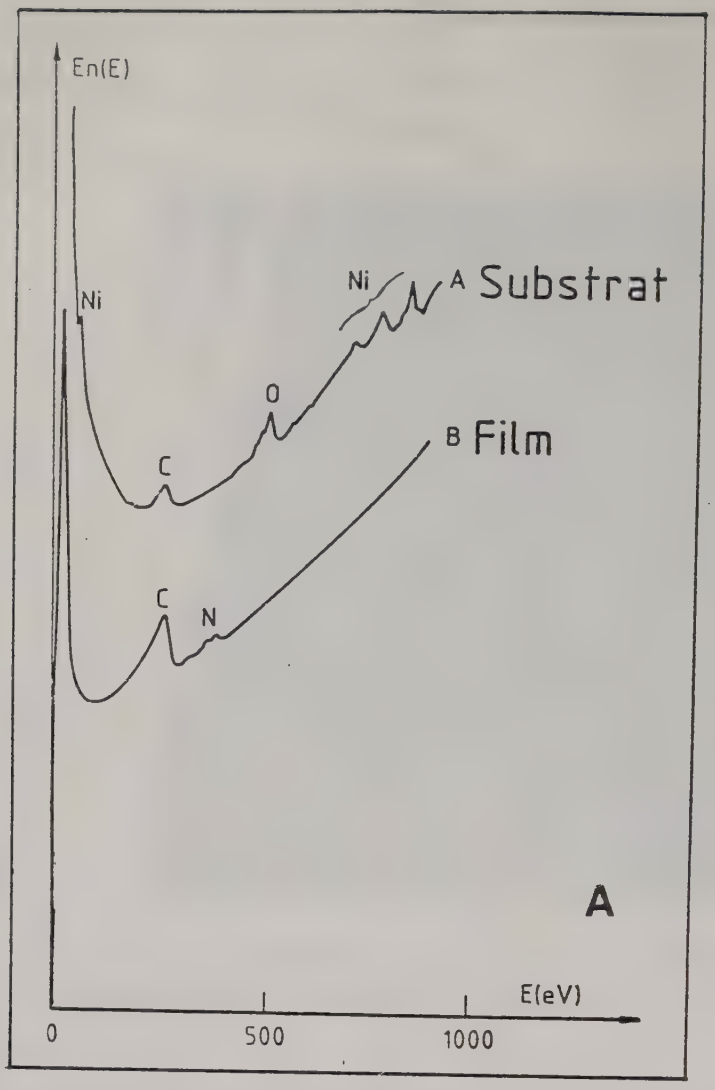


Figure 2


En(E)
Ni
Ni
A Substrat
O
B Film
C
C
N
A
E(eV)
0
500
1000

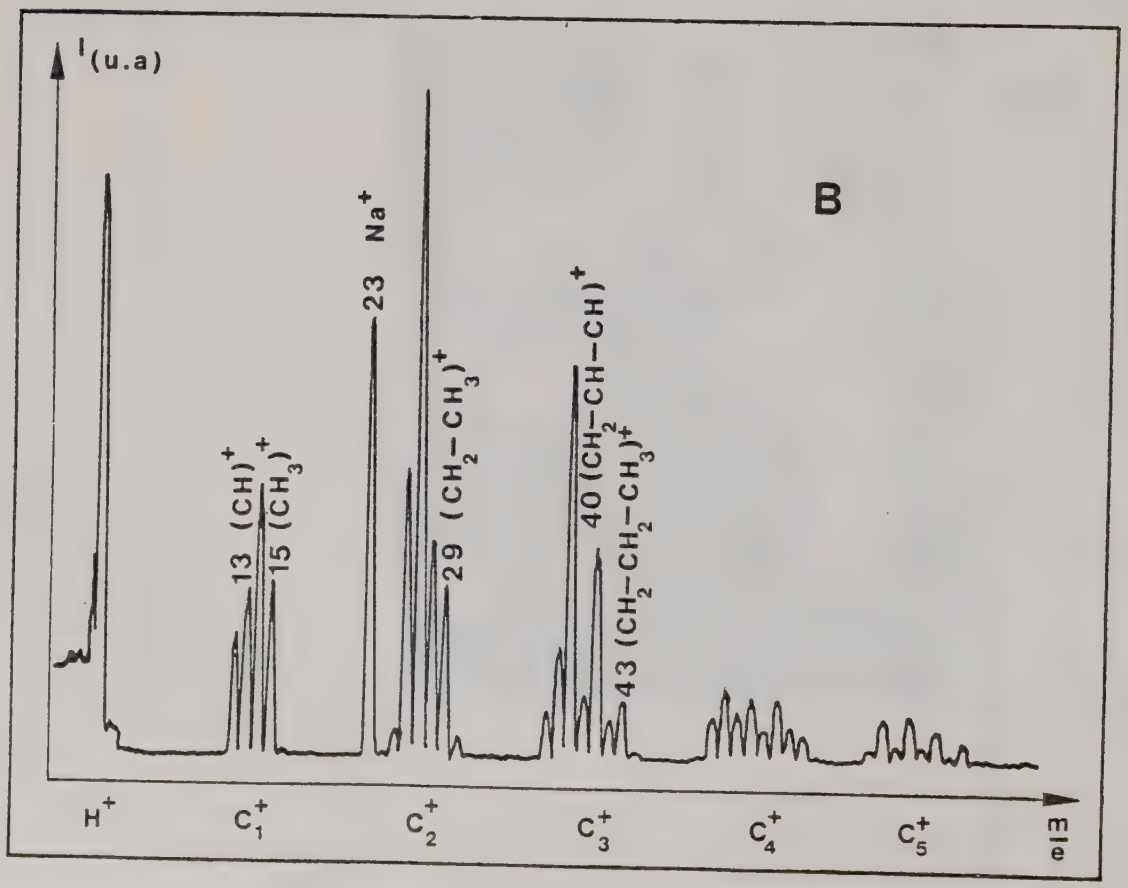

I(u.a)
B
23 Na+
13 (CH)+
15 (CH3)+
29 (CH2-CH3)+
40 (CH2-CH-CH)+
43 (CH2-CH2-CH3)+
H+
C1+
C2+
C3+
C4+
C5+
m/e

Figure 3

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La description phénoménologique doit précéder la modélisation des processus physiques. Elle doit s'appuyer sur des résultats reproductibles obtenus dans des conditions expérimentales bien définies / 25 /.

S'agissant de l'étude des propriétés structurales du film de PAN et de leur évolution sous l'influence de traitements thermiques, il était nécessaire, d'une part, de s'affranchir des incertitudes liées à la présence de l'oxygène (donc d'effectuer les mesures sous un vide poussé) et, d'autre part, de choisir une technique spectroscopique adaptée à l'étude des films minces (donc non destructive) : la spectroscopie d'absorption infrarouge par réflexions spéculaires.

1 - ELECTROPOLYMÉRISATION EN MILIEU ORGANIQUE APROTIQUE

Le dépôt d'un film électropolymérisé ne doit pas être altéré par les contaminants atmosphériques (oxygène, eau, gaz carbonique). Aussi se réalise-t-il dans une enceinte à atmosphère contrôlée (Photo 1).

Le dispositif est constitué de deux boîtes à gants avec sas d'introduction, purgeables sous vide. Elles sont reliées entre elles par un sas de transfert. Dans la première, on effectue la purification des produits commerciaux intervenant dans la réaction d'électrolyse et dans la seconde, les opérations électro-

chimiques, à la température ambiante (25°C). Un système d'épuration permet d'éliminer vapeur d'eau, oxygène, hydrocarbures volatiles et gaz carbonique. Les teneurs résiduelles sont $|O_2| < 50$ ppm et $|H_2O| < 1$ ppm.

a) Milieu réactionnel

Il est formé de la dissolution du monomère (acrylonitrile) et d'un électrolyte support dans un solvant, et d'une électrode métallique sur laquelle sera déposé le film de polyacrylonitrile. S'agissant d'une polymérisation sous champ électrique, il fallait choisir des espèces convenables.

- *Solution électrolytique*

Solvant : on utilise l'acétonitrile pour les raisons suivantes :

. Il est très utilisé en électrochimie organique. Il est facile à purifier.

. Son caractère aprotique en fait un solvant très peu réactif vis-à-vis des intermédiaires réactionnels (radicaux anions) intervenant dans la réaction de polymérisation.

. Son potentiel de réduction est très élevé.

. Il ne dissout pas le polymère.

. L'acétonitrile et l'acrylonitrile ont des propriétés physiques voisines (constante diélectrique, moment dipolaire).

Electrolyte support : on choisit le perchlorate de tétraéthylammonium : $|N(C_2H_5)_4|^+ |ClO_4|^-$.

Le cation tétraethylammonium possède des sites préférentiels de solvatation sur les atomes de carbone des groupements méthylènes situés en α de l'atome d'azote / 26 /.

La structure et la taille de l'ion font que les traces d'eau résiduelles sont ainsi piégées à l'intérieur de la cage de

solvatation, ce qui permet d'obtenir une surface d'électrode exempte d'eau. (Les molécules d'eau, même à faible concentration, peuvent perturber les réactions cathodiques par production de protons).

Sa concentration est fixée à 5.10^{-2} Mole/litre, proche de la saturation.

- *Electrodes de travail*

Les films sont greffés sur des électrodes constituées par une couche mince de nickel, déposée sur une plaque de verre par pulvérisation cathodique (Annexe Expérimentale 3).

Les plaques support en verre pyrex, de dimension (2,5 x 5,5) cm^2 sont préalablement traitées par un mélange sulfochromique. Un effluvage des surfaces permet d'améliorer l'adhérence du dépôt métallique.

Un dépôt de 1 µm est obtenu après une heure de pulvérisation.

b) Cellule d'électrolyse et potentiel d'électrode

Nous utilisons une cellule en Téflon à trois électrodes : l'électrode de travail métallisée, la contre-électrode, constituée par une grille de platine et l'électrode de référence Ag/Ag^+ (Photo 2).

L'utilisation d'un système à trois électrodes permet d'éviter toute dérive du potentiel de l'électrode de travail et de limiter ainsi le développement de réactions électrochimiques parasites (réduction de l'électrolyte support ou du solvant, par exemple).

Le potentiel d'électrode est imposé par le potentiostat PRT 30-01 piloté par un appareil PRG4 Tacussel qui délivre aux bornes de la cellule des impulsions dont l'amplitude maximum est de ± 10 Volts et la durée comprise entre 1 ms et 10 s.

Des études antérieures sur les conditions de formation de films homogènes ont fixé la valeur du potentiel à - 2,8 Volts, celle de la concentration du monomère entre 10^{-1} et 1 mole/litre, enfin celle du temps de polarisation inférieure à 15 secondes / 19 /.

Nous avons recherché le temps optimal de polarisation, pour une concentration en monomère de 5.10^{-1} mole/litre. La sensibilité du dispositif de spectroscopie infra-rouge est optimale pour les films obtenus après 10 secondes de polarisation (figure 4), ce qui correspond à une épaisseur d'environ 1 µm.

2 - TRAITEMENT THERMIQUE DES FILMS DE PAN

Les traitements thermiques sont effectués sous vide poussé afin de s'affranchir des espèces perturbantes, en particulier de l'oxygène.

Le dispositif comprend :

a) Un système de pompage

Il est constitué par un système classique à deux étages : pompe primaire mécanique et pompe secondaire à diffusion d'huile (figure 5).

Nous disposons aussi sur le groupe de pompage :

- d'un piège à azote liquide,
- d'un dispositif de piégeage des vapeur d'huile de la pompe primaire pouvant rétrodiffuser dans les canalisations (tamis moléculaire),
- d'un manomètre indicateur de la pression primaire.

b) Une enceinte de traitement

Elle est constituée d'une cloche en acier inoxydable. A son sommet, un hublot permet la visualisation intérieure (figure 6). Elle comprend :

- un manomètre à ionisation, type Bayard-Alpert, qui mesure la pression dans l'enceinte,
- une plaque chauffante, support des échantillons à étudier. Elle est solidaire de la bride, fermant l'enceinte, à travers laquelle plusieurs passages sont aménagés :
  . ceux du cordon chauffant thermocoaxial, qui assure le chauffage de la plaque,
  . ceux du thermocouple (type Chromel-Alumel), qui permet la mesure de la température de la plaque.

c) Une instrumentation

Elle se compose de deux coffrets :

- un coffret d'alimentation de la jauge secondaire avec un indicateur de pression galvanométrique,
- un coffret de chauffage et de régulation avec indicateur digital de température. Un générateur de tension variable (0, 260 Volts) alimente le cordon thermocoaxial qui chauffe la plaque. Autour du point de consigne, la variation de température est de : $\pm$ 1°C.

3 - ETUDE DES ÉCHANTILLONS PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

La chimie organique est de tous les domaines, celui où l'on utilise le plus souvent la spectroscopie infra-rouge en recherche fondamentale et dans l'industrie. C'est une méthode efficace pour l'identification, le contrôle de la pureté et l'analyse quantitative des substances, ainsi qu'un moyen important d'étude des substances moléculaires / 27 /.

Les radiations infra-rouge, découvertes par Herschel en 1800, sont caractérisées par des valeurs élevées de longueur d'onde (0,76 à 100 µm). L'unité de mesure utilisée est le nombre d'ondes contenues dans l'intervalle de 1 cm. Elle est notée :

$$\nu\ (cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda\ (cm)} = \frac{10\ 000}{\lambda\ (\mu)}$$

Les énergies des radiations du domaine infra-rouge sont du même ordre de grandeur que les énergies de rotation et de vibration moléculaire. On s'attend donc à des interactions importantes entre les radiations infra-rouge et la matière :

- si la molécule vibre avec une fréquence différente des ondes incidentes, les radiations passent sans interaction.
- si la molécule a la même fréquence de vibration que les ondes incidentes, elle absorbe une partie de l'énergie et passe à un niveau énergétique supérieur. Cette transition est quantifiée.

Le phénomène décrit ci-dessus, appelé absorption par résonance, est à la base de la spectroscopie infra-rouge. La représentation graphique de l'absorption des radiations par la substance, en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde, constitue le spectre d'absorption de la substance. La position, la forme et l'intensité des bandes sont les plus importantes caractéristiques utilisées dans l'étude spectroscopique.

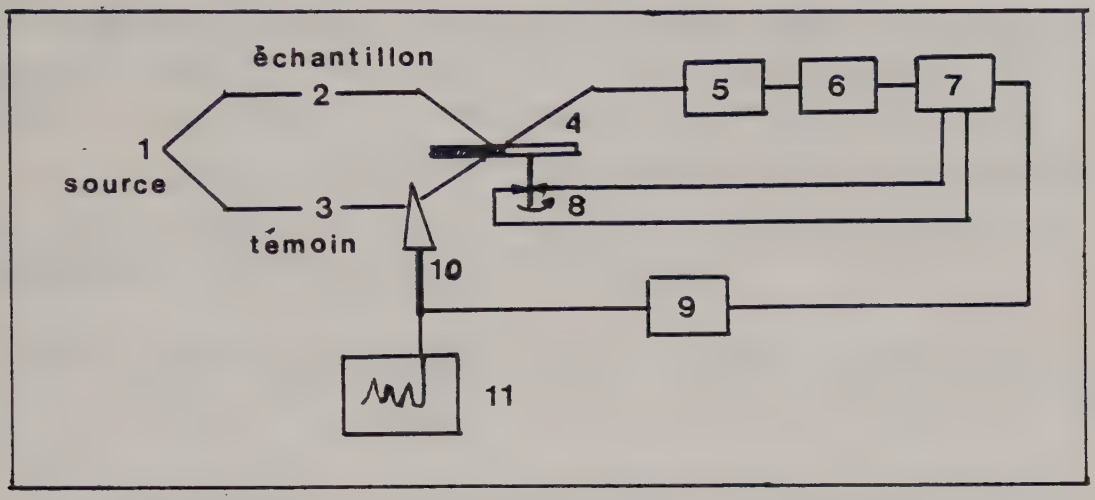
a) Description du spectromètre utilisé

Il existe deux grands types d'appareils à réseaux :

- les spectromètres à simple faisceau,
- les spectromètres à double faisceau, tel celui que nous avons à notre disposition au laboratoire.

Actuellement se développe le spectromètre à transformée de Fourier.

- Principe de fonctionnement du spectromètre à double faisceau.



Un corps solide incandescent (1) émet un spectre continu de radiations infra-rouges divisé en deux faisceaux traversant l'échantillon (2) et le témoin (3) en même temps. Les deux faisceaux sont réunis dans le plan d'un miroir sélecteur (4) et, en fonction de la position du miroir, ils arrivent alternativement dans le monochromateur (réseaux) (5). Les radiations monochromatiques, sélectionnées par la fente de sortie, sont reçues par le détecteur thermique (6). Si l'intensité des deux faisceaux est différente en raison d'une absorption plus forte ou plus faible de l'échantillon, la force électromotrice délivrée par le détecteur thermique varie périodiquement suivant la position du miroir (4). Il se produit ainsi un courant alternatif dont la grandeur et la phase dépendent de la différence d'intensité entre les deux faisceaux. Après amplification (7), en fonction de la phase détectée par le système de contacts (8), le courant électrique actionne un servomoteur (9) qui pousse ou retire de la ligne du faisceau de référence, un diaphragme (10) en forme de peigne, jusqu'à égalisation des intensités des deux faisceaux. Ceci a pour conséquence l'annulation du courant électrique et l'arrêt du moteur. La position du diaphragme correspond à la transmission T de la substance pour la longueur d'onde sélectionnée. La plume, couplée au diaphragme, enregistre graphique-

ment, en pourcentage, T qui représente le rapport entre la puissance transmise par l'échantillon et la puissance transmise par la substance témoin. Un miroir plan mobile placé derrière le réseau, déplace automatiquement le spectre pour faire sélectionner par la fente de sortie les radiations dans l'ordre des nombres d'onde décroissants. L'enregistreur (11) inscrit la courbe de transmission en fonction de la fréquence.

Le spectromètre utilisé est du type Perkin-Elmer Model 180.

La figure 7 illustre le traitement des signaux "échantillon" et "témoin".

La source est du type Globar (baguette de carbure de silicium).

Le faisceau qui entre dans le monochromateur est transformé en un faisceau de rayons parallèles (M-17) et dispersé par un réseau de diffraction (Grating Carousel) (7 réseaux).

Des filtres montés sur une roue améliorent le degré de monochromaticité en éliminant les radiations diffuses parasites provoquées par les inévitables particules de poussière, les imperfections des surfaces optiques.

Le détecteur est constitué par un thermocouple.

Après amplification (10^{10} fois), le calculateur (BCD 17 bits) détermine le rapport T. Ce signal, converti sous forme analogique, actionne l'enregistreur.

b) Le dispositif de réflexions spéculaires multiples à deux miroirs parallèles (Dispositif Wilks Techmation)

C'est une technique intéressante pour étudier les matériaux qui ne peuvent pas être préparés pour la transmission ;

par exemple, des polymères ou couches organiques minces qui ne peuvent pas être décollés de leur substrat.

Nous utilisons le dispositif type Wilks-Techmation (figure 8).

Le faisceau incident est réfléchi entre deux miroirs plans (deux plaques de verre recouvertes de nickel) dans le compartiment "référence" du spectromètre.

Dans le compartiment "échantillon" le faisceau infra-rouge est réfléchi entre les miroirs recouverts du film de PAN.

Le faisceau qui a interagi avec la substance rencontre un jeu de miroirs qui le renvoient dans le spectroscope.

Le nombre de réflexions est fonction de l'écartement des miroirs, de la longueur de ceux-ci et de l'angle d'incidence du faisceau, variable entre 30 et 60°.

Dans les conditions où nous avons travaillé (écartement des miroirs : 14 mm ; angle d'incidence : 48°), le nombre de réflexions est de quatre et les spectres sont aisément exploitables.

Les spectres sont enregistrés dans le domaine 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de l'ordre de 10 cm^{-1}.

c) Interprétation des spectres infra-rouge

Les spectres infra-rouges sont linéaires en nombres d'onde (cm^{-1}).

Les absorptions entre 5 000 et 1 250 cm^{-1} environ, sont généralement associées à des états vibrationnels de différentes liaisons et sont relativement caractéristiques des types de liaison en question.

Les bandes d'absorption situées entre 1 250 et 675 cm^{-1} sont généralement associées à des états vibrationnels/rotationnels de groupes polyatomiques / 28 / (Annexe Expérimentale 4). Les attributions sont plus complexes.

La fréquence et l'intensité d'une bande varient avec la nature de la vibration et varient donc avec la nature des liaisons et avec la structure géométrique de l'édifice.

L'interprétation des spectres d'un échantillon solide présente des difficultés à deux niveaux :

- lors de la consultation des tables infra-rouge : les fréquences sont généralement déterminées en solution. On s'attend donc à des déplacements et à des variations d'amplitude à cause des interactions plus complexes à l'intérieur d'un solide.

- lors de l'examen de nos spectres enregistrés : l'absence d'une bande dans telle région du spectre prouve l'absence du groupe fonctionnel correspondant. Mais le pic peut être masqué, à cause d'une bande voisine très importante. Il faut alors examiner d'autres régions du spectre.

LÉGENDES DES FIGURES CHAPITRE I

Photo 1 : Enceinte à atmosphère contrôlée.
Vue générale de l'installation.

Photo 2 : Cellule d'électrolyse.

Figure 4 : Influence du temps de polymérisation.
- Spectre infra-rouge A : Film électropolymérisé à - 2,8 Volts pendant 5 secondes.
- Spectre infra-rouge B : Film électropolymérisé à - 2,8 Volts pendant 10 secondes.

Figure 5 : Structure du groupe de pompage.
- Performances : vide limite $6{,}6.10^{-5}$ Pascal
  pression de travail $1{,}3.10^{-4}$ Pascal
- Pompe primaire utilisée : Heraeus
- Pompe secondaire utilisée : pompe à diffusion Alcatel 6210.

Figure 6 : L'enceinte expérimentale.

Figure 7 : Unité optique du spectromètre à double faisceau Perkin-Elmer Model 180.

Figure 8 : Dispositif de réflexions multiples à deux miroirs parallèles (Dispositif Wilks Techmation).
1. Miroirs de réglage.
2. Electrodes miroir.
3. Faisceau incident.

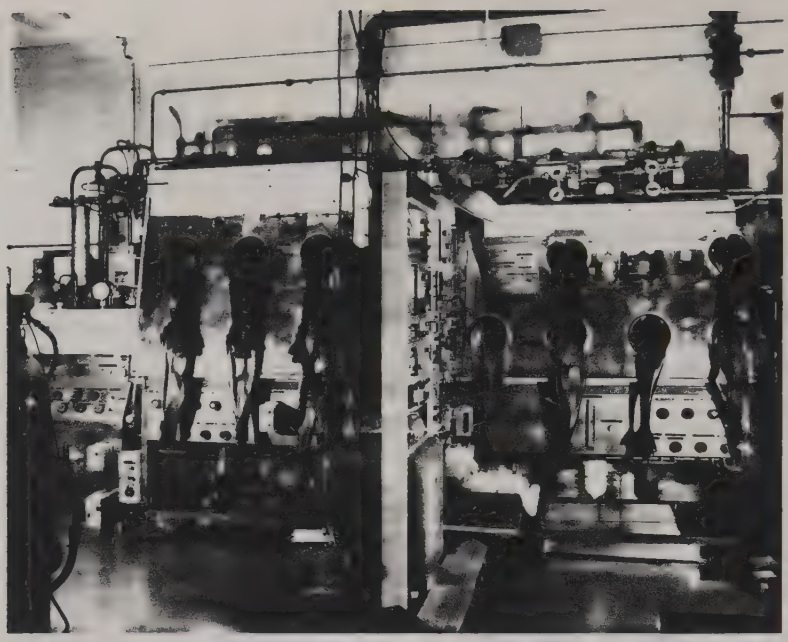


Photo 1

Photo 2

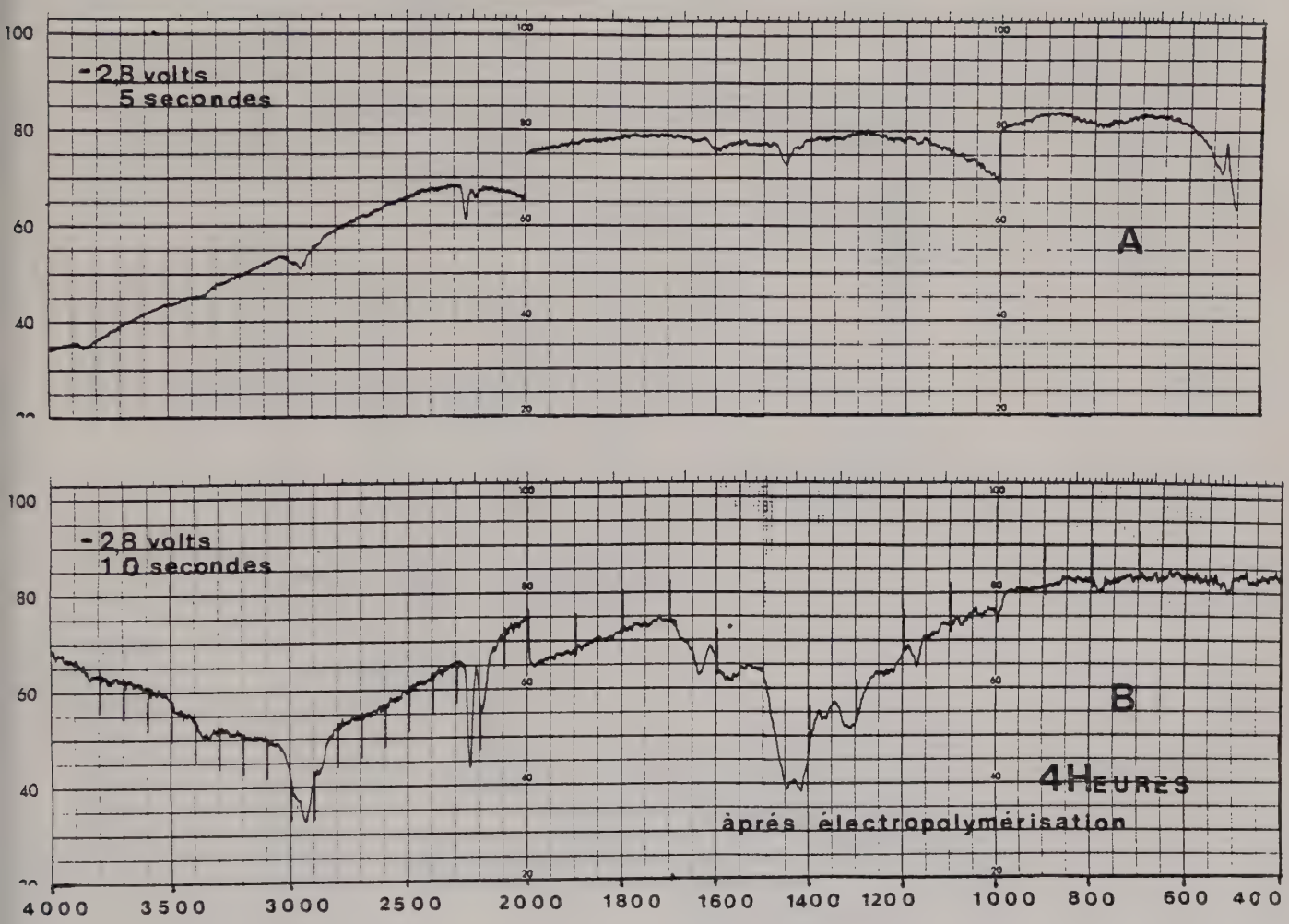

-2,8 volts
5 secondes
A
-2,8 volts
10 secondes
B
4 HEURES
après électropolymérisation
100
80
60
40
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400

Figure 4

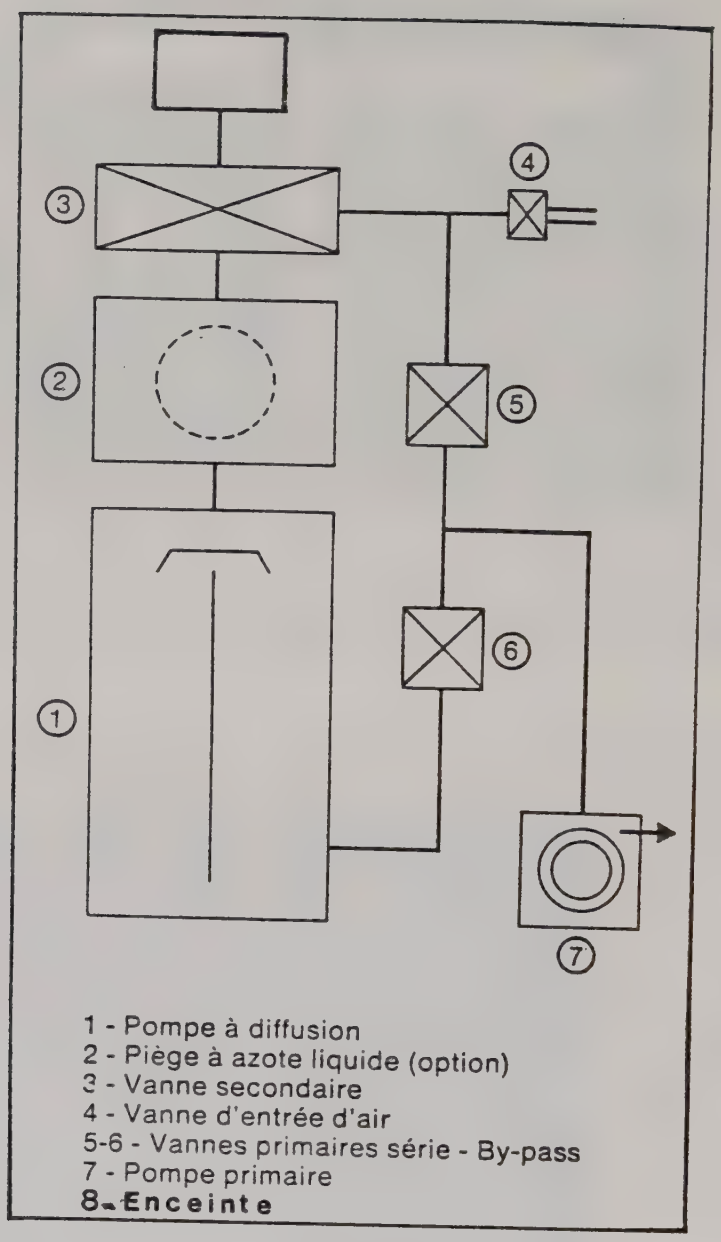

1 - Pompe à diffusion
2 - Piège à azote liquide (option)
3 - Vanne secondaire
4 - Vanne d'entrée d'air
5-6 - Vannes primaires série - By-pass
7 - Pompe primaire
8 - Enceinte

Figure 5 -

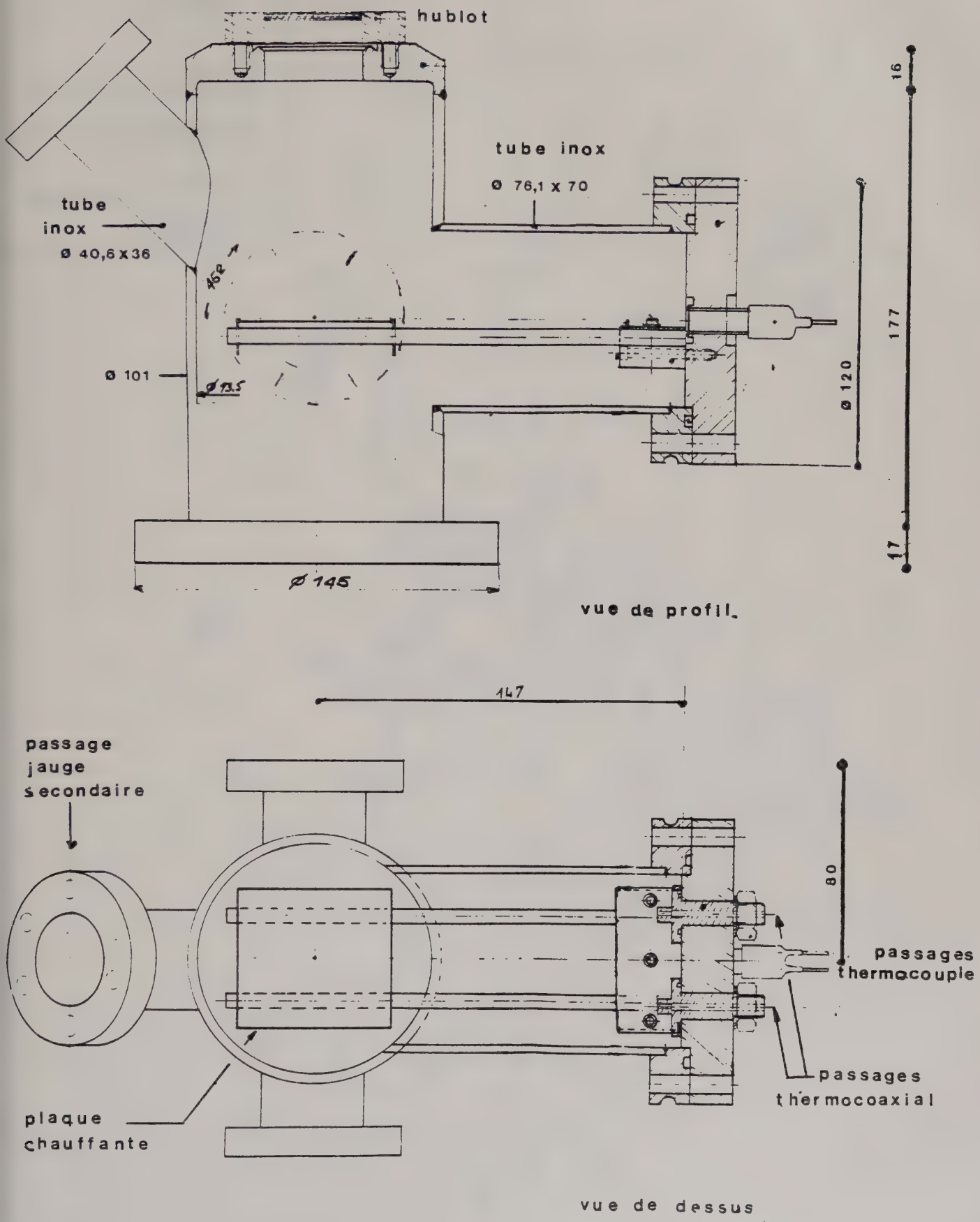

hublot
tube inox
Ø 76,1 x 70
tube
inox
Ø 40,6x36
Ø 101
Ø 135
Ø 145
Ø 120
16
177
17
vue de profil
147
passage
jauge
secondaire
80
passages
thermocouple
passages
thermocoaxial
plaque
chauffante
vue de dessus

Figure 6

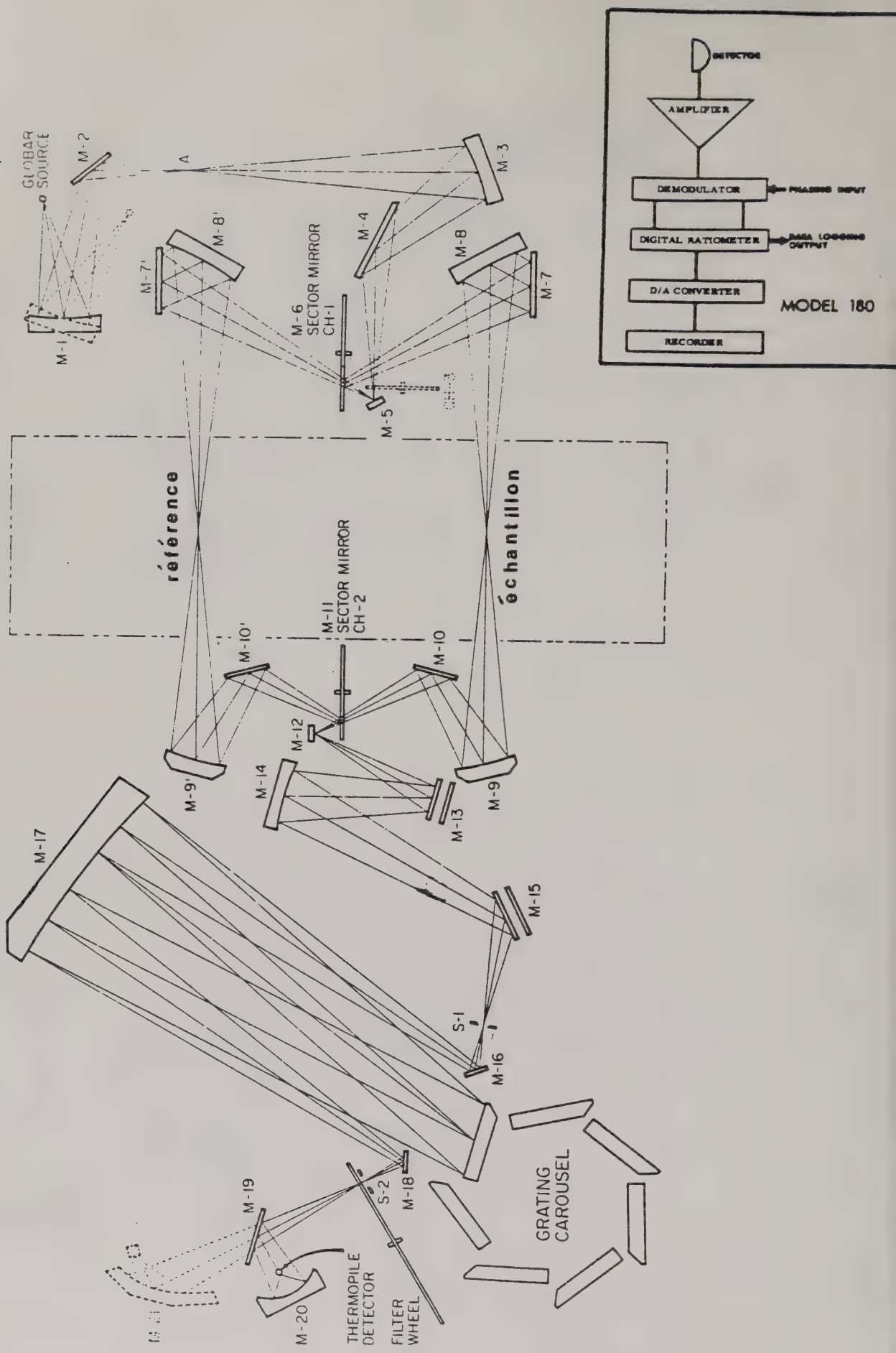

DETECTOR
AMPLIFIER
DEMODULATOR
PHASING INPUT
DIGITAL RATIOMETER
DATA LOGGING OUTPUT
D/A CONVERTER
MODEL 180
RECORDER
GLOBAR SOURCE
M-1
M-2
M-3
M-4
M-5
M-6
SECTOR MIRROR CH-1
M-7
M-7'
M-8
M-8'
référence
échantillon
M-9
M-9'
M-10
M-10'
M-11
SECTOR MIRROR CH-2
M-12
M-13
M-14
M-15
M-16
M-17
M-18
M-19
M-20
S-1
S-2
THERMOPILE DETECTOR
FILTER WHEEL
GRATING CAROUSEL

Figure 7

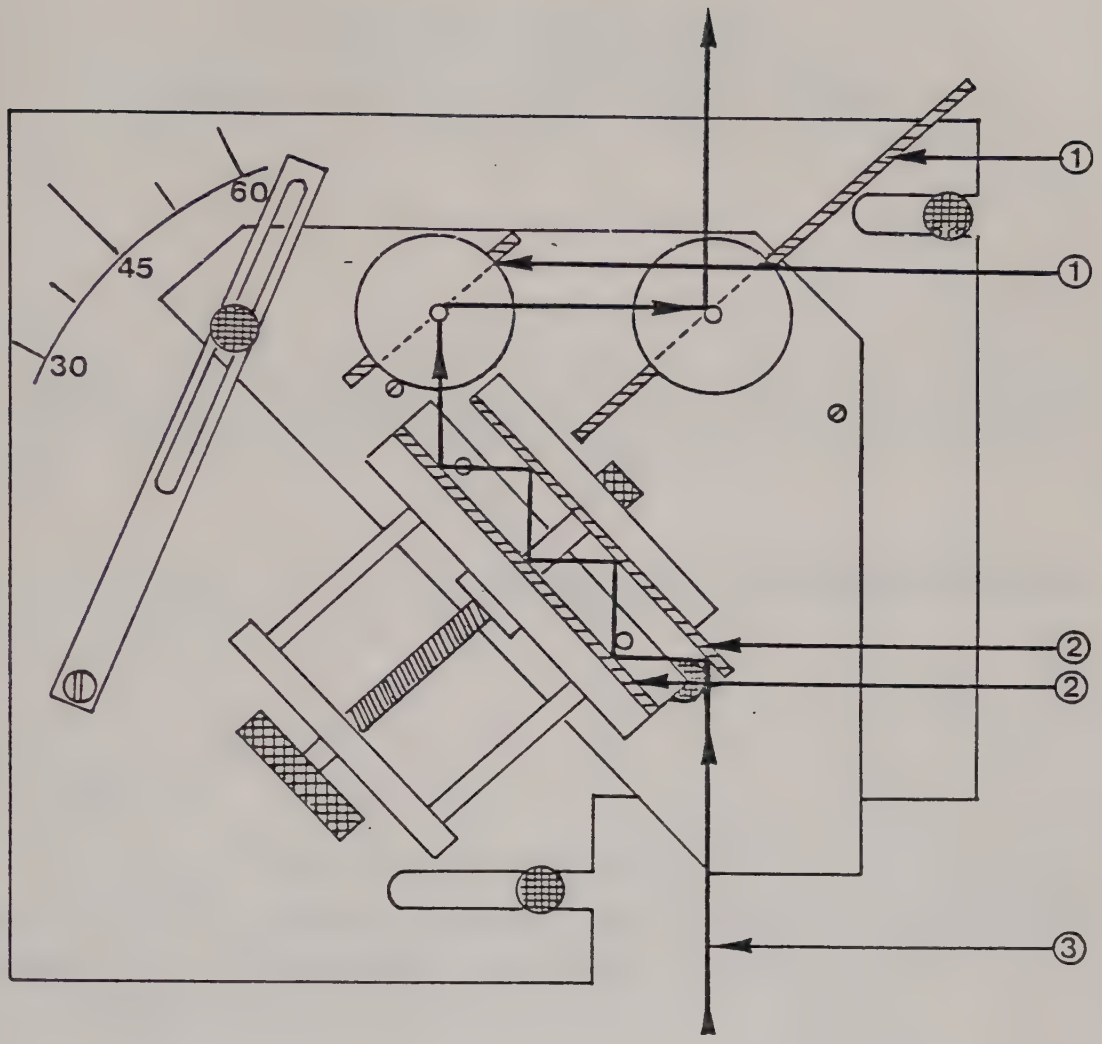


Figure 8

II - STRUCTURE MOLECULAIRE ET MECANISME DE CROISSANCE D'UN FILM DE PAN

Nous nous proposons d'analyser la structure moléculaire du polymère après électropolymérisation, avant tout traitement thermique.

Nous déduirons de cette structure, le mécanisme gouvernant la croissance du film.

1 - RÉSULTATS

Un premier échantillon est constitué par un film obtenu sur une électrode polarisée pendant deux secondes. Dans la suite de l'exposé, nous désignerons son spectra infra-rouge par le spectre A (figure 9).

Un deuxième échantillon est une couche électropolymérisée pendant dix secondes (spectre B).

Les fréquences des raies d'absorption infra-rouge sont réunies dans la Table 1. Nous attribuons à chacun des pics, un groupement chimique en précisant la nature de la vibration de la liaison chimique. Pour chacun des spectres nous indiquons les évolutions importantes dans la forme des pics (élargissement, augmentation de l'intensité). Dans la dernière colonne, nous précisons la position des groupements dans la structure globale du polymère.

Nous observons en premier lieu, que la couche organique est constituée des groupements fonctionnels - CH_2 - ; $\equiv CH$; - C ≡ N.

Les bandes d'absorption, attribuées aux deux premiers groupements - CH_2 ; $\equiv CH$ sont larges. Elles traduisent la présence de liaisons intermoléculaires multiples, caractéristiques d'une macromolécule. Par contre, l'étroitesse de la bande du groupement nitrile indique qu'il est en position pendante par rapport au squelette du polymère. L'ensemble de ces informations ainsi que l'absence de la bande à 720 cm^{-1} du groupe $(-CH_2-)_n$ montrent que le film est bien constitué de polyacrylonitrile sous forme de chaînes linéaires (figure 10).

2 - MÉCANISME DE CROISSANCE

Les études antérieures, par spectroscopies de désexcitation d'atomes métastables (MDS) et de photoémission UV (UPS) / 24, 29 / et les résultats présentés ci-dessus amènent à penser que le film est constitué de chaînes linéaires greffées à la surface de l'électrode.

En électropolymérisation, cette structure résulte d'une succession de réactions d'addition du type Michaël / 21 /. A partir du premier motif chimisorbé, une molécule d'acrylonitrile polarisée, qui joue le rôle d'accepteur d'électrons, s'additionne sur une molécule donneuse d'électrons, selon le schéma de la figure 11.

Pour se développer, le processus d'électropolymérisation implique les deux conditions suivantes :

- D'une part, la concentration en molécules de monomère doit être élevée dans l'espace réactionnel, pour ne pas freiner la cinétique de polymérisation qui est de la forme :

$$- \frac{d\,|M|}{dt} = K_p\,|M|\,|M^{\ominus}| \qquad / 22 /$$

K_p est la constante de vitesse,
$|M|$ et $|M^{\ominus}|$ respectivement les concentrations en monomère et en radicaux anions.

- D'autre part, le passage des électrons à travers le film en croissance sur l'électrode, doit être possible.

a) La concentration en monomère dans l'espace réactionnel

La concentration élevée en monomère dans l'espace réactionnel (double couche) peut être satisfaite de deux façons :

- ou la concentration initiale élevée (5.10^{-1} mole/litre) en monomère dans la solution électrolytique est suffisante pour assurer la croissance du film ;

- ou la concentration initiale est insuffisante. Il faut alors envisager un processus d'enrichissement de l'espace réactionnel : les cations de l'électrolyte support (les cations tétraéthylammonium) sont solvatés préférentiellement par les molécules d'acrylonitrile, du fait du caractère polarisable de ces molécules.

Sous l'influence du champ électrique régnant dans la cellule d'électrolyse, les cations tétraéthylammonium migrent vers la surface de l'électrode en transportant des molécules supplémentaires dans l'espace réactionnel.

b) La circulation des électrons

La réaction de Michaël se développe sans apport extérieur d'électrons. Les doublets électroniques échangés proviennent des liaisons π des molécules initiales de monomère.

Les électrons transférés de la cathode métallique ne participent pas directement à la réaction de polymérisation,

mais ils sont cependant nécessaires pour assurer son entretien en assurant le déplacement de la double couche à l'extrémité des chaînes en croissance.

Dans cette double couche, le champ électrique est suffisamment intense (10^7 Volts/cm) pour polariser les molécules de monomère et provoquer une séparation des charges qui permet la réaction d'accepteur-donneur d'électrons / 30 /.

La circulation des électrons est impossible sur le squelette saturé du polymère: la polymérisation se traduit par le passage de l'hybridation sp^2 non saturée (monomère initial) à l'hybridation sp^3 saturée (polyacrylonitrile). Ceci implique que le passage des électrons se réalise par l'intermédiaire des groupements nitriles / 31 /. Ces groupements doivent donc se situer du même côté sur le squelette aliphatique en donnant au polymère un caractère isotactique. Sous l'influence du champ électrique local, l'orientation des groupements nitriles conduit au recouvrement des orbitales des différents niveaux (électrons π, doublet libre de l'azote) et à la formation d'une quasi-bande de conduction dans le polymère en croissance / 32 /.

La structure du polymère en croissance peut être schématisé en deux parties distinctes :

- le squelette aliphatique, construit à partir de l'échange du doublet électronique entre sites donneur-accepteur localisés. De ce fait, il est caractérisé par une succession de groupements moléculaires $-CH_2-$ et $\geq CH$ alternés qui gardent leur identité propre / 33 / ;

- les groupements nitriles pendants. Leur orientation sous champ électrique conduit à un élargissement des niveaux énergétiques des électrons (doublet π et doublet de l'azote). Dans la suite du texte, cette particularité est désignée par le terme de "zone à niveaux élargis".

La présence de ces deux types de structure dans un même squelette entraîne la création de champs locaux intenses et l'équilibre métastable, établi entre les deux régions, peut être rompu si des perturbations interviennent dans les réactions d'addition.

LÉGENDES DES FIGURES CHAPITRE II

Figure 9 : Spectres d'absorption infra-rouge par réflexions d'un film de polyacrylonitrile électropolymérisé à - 2,8 Volts.
A - durée d'électropolymérisation : 2 secondes
B - durée d'électropolymérisation : 10 secondes.

Figure 10 : Structure moléculaire d'une chaîne de polymère parfait.
La lettre M symbolise le substrat métallique.
La flèche à double sens symbolise la mobilité des groupements nitriles.

Figure 11 : Schéma moléculaire de la formation du film électropolymérisé.

Table 1 : Bandes infra-rouge attribuées au polyacrylonitriles électropolymérisé /27, 54, 55/.

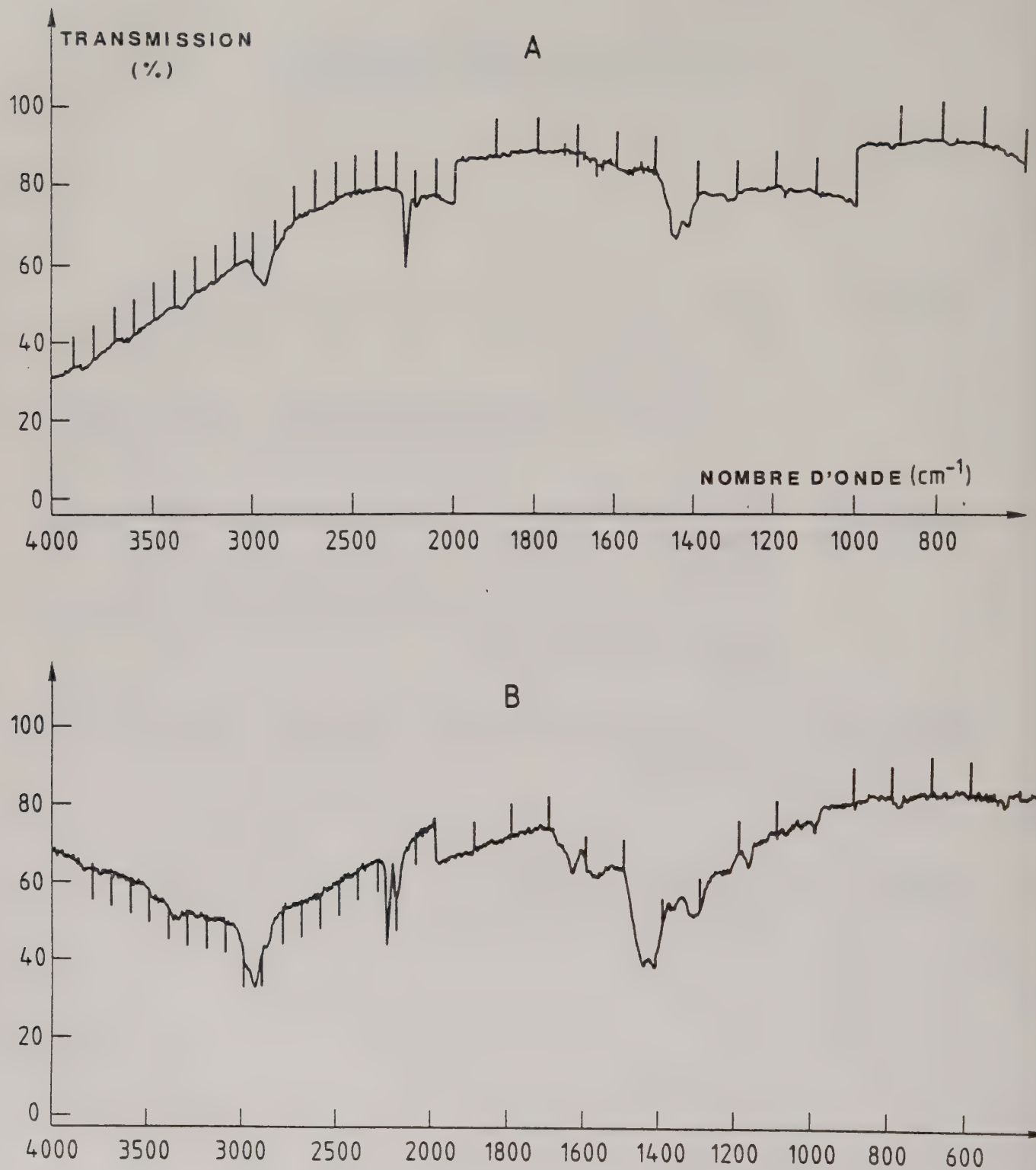

TRANSMISSION
(%)
A
100
80
60
40
20
0
NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
B
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600

Figure 9

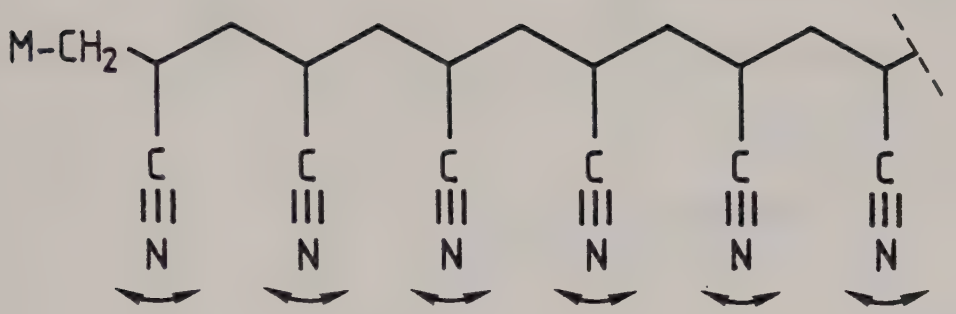
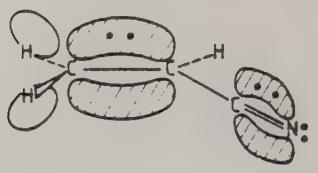
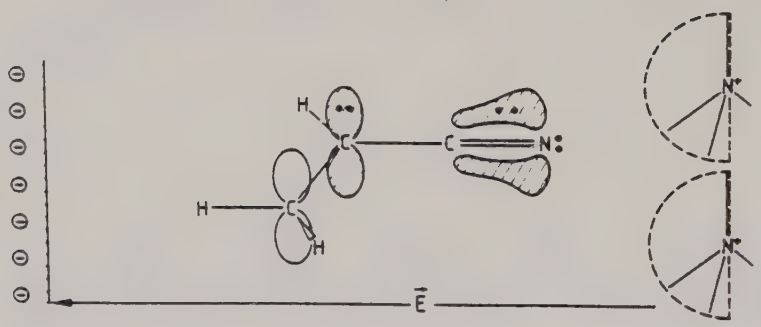


Figure 10

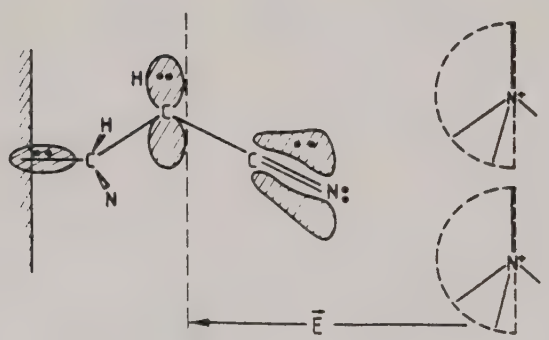
A. Molécule libre



B. Molécule sous champ



C. Molécule chemisorbée



D. Polymérisation

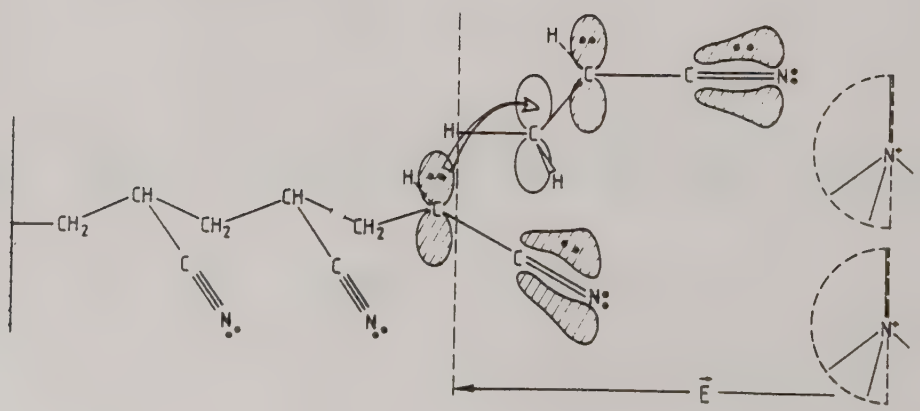


Figure 11

bandes Infra-Rouge (cm^{-1})	Spectre A (2 secondes)	Spectre B (10 secondes)	Groupements possibles	structure moléculaire du film de PAN électropolymérisé
3460		faible	ν (NH)	structure du type aminé
3360	faible	+ ⟵	ν (NH)	imino nitrile
3000	faible	+	ν (CH)	Liaison vinylique terminale cis
2970	moyenne (m)	+	ν asym (CH_3)	Liaison terminale
2940	moyenne	+	ν asym (CH_2)	structure idéale
2890	faible	+	ν (CH)	structure idéale
2880	(m) faible	++	ν sym (CH_3)	Liaison terminale
2860	faible	++	ν sym (CH_2)	structure idéale
2240	intense	+	ν (C≡N)	structure idéale
2200	(m) faible	++ ⟵	ν (C=NH)	imino nitrile
1640	faible	++ ⟵	ν (C=C)	Liaison terminale et forme tautomère
1590	faible	++	ν $(C=N)_n$	cyclisation
1460		intense	δ asym (CH_3)	Liaison terminale
1450	intense	+	δ_s (CH_2)	structure idéale
1420	(m) intense	+	δ dans le plan (CH)	Liaison vinylique terminale cis
1370		faible	δ sym (CH_3)	Liaison terminale
1360		faible	δ (CH)	structure idéale
1325	faible	+ ⟵	δ (CH)	structure idéale
1310	faible	+ ⟵	δ_w (CH_2)	structure idéale
1300		faible	δ dans le plan (CH)	Liaison vinylique terminale trans
1235		faible	δ_t (CH_2)	structure idéale
1170	faible	+ ⟷	ν (C-N)	structure du type aminé
990		faible	δ hors du plan (CH)	Liaison vinylique terminale trans
770	faible	+	δ hors du plan (CH)	Liaison vinylique terminale cis

Evolutions de B par rapport à A

\+ augmentation d'intensité

⟵ élargissement

Modes d'Absorption

ν valence

δ déformation

δ_t torsion hors du plan

δ_w balancement hors du plan

δ_s cisaillement dans le plan

TABLE I

III - ALTERATIONS DE STRUCTURE ET MECANISME DE LEUR FORMATION

1 - OBSERVATIONS

L'examen des spectres infra-rouge indique la présence de bandes d'absorption attribuables à des groupements moléculaires qui ne correspondent pas à la structure type du polyacrylonitrile décrite dans le chapitre précédent.

Ces groupements traduisent l'existence d'altérations structurales dont la densité et la nature évoluent avec le temps de polymérisation (segmentation, cyclisation, liaisons azote-hydrogène).

a) Segmentation des chaînes

Les bandes infra-rouges attribuables aux groupements $-CH_3$, $\succ C=C\prec$, -CH=CH- indiquent la présence de liaisons vinyliques terminales et prouvent que les chaînes sont segmentées (figure 12). La cohésion de l'ensemble est assurée par les interactions dipôle/dipôle entre les groupements nitriles appartenant aux différents segments de la chaîne / 8 /.

b) Cyclisation

Les bandes, larges et de faible intensité, situées dans un massif centré autour de 1 575 cm^{-1} correspondent au groupe imine conjugué $(\succ C=N-)_n$. Une cyclisation intramoléculaire, au niveau des groupements nitriles, accompagne la croissance du film (figure 13) / 34 /.

c) Liaisons azote-hydrogène

Nous constatons la présence de bandes d'absorption caractéristiques de liaisons azote/hydrogène. Ces structures peuvent être classées en deux grandes familles :

- Groupements du type iminonitrile ($\geq$C=NH) / 35 /.
- Groupements du type aminé, RR'NH.

Il faut remarquer que les groupements attribuables aux altérations de la structure du film sont plus nombreux et de nature différente sur le film obtenu après 10 secondes de polymérisation (spectre B) que sur un film obtenu après 2 secondes (spectre A).

2 - MÉCANISMES DE FORMATION DES ALTÉRATIONS

Au regard des mécanismes généraux de la croissance du film / 22 /, les altérations de structure résultent vraisemblablement du ralentissement de la cinétique de polymérisation.

Ce ralentissement trouve son origine dans l'appauvrissement en molécules de monomère dans l'espace réactionnel.

L'appauvrissement en molécules peut être la conséquence de plusieurs phénomènes :

* Si la concentration en monomère est suffisante pour assurer la croissance du film, l'apport des molécules d'acrylonitrile dans l'espace réactionnel est régi par un processus de diffusion (un gradient de concentration s'établit entre l'espace réactionnel et la solution par consommation des molécules de monomère pendant la polymérisation).

Le potentiel d'électrode imposé permet la polymérisation de l'acrylonitrile, mais est inférieur au potentiel de réduction

des cations de l'électrolyte support. Aussi, quand le temps de polymérisation augmente, les cations s'accumulent-ils à l'interface double couche/solution, ralentissant la diffusion des molécules d'acrylonitrile, et, en conséquence, l'apport de monomère dans la double couche.

* Si la concentration initiale en monomère est insuffisante, l'enrichissement du milieu réactionnel est assuré par la migration des cations solvatés par les molécules d'acrylonitrile. Ceci implique, pour une croissance régulière du film, le remplacement des cages de solvatation appauvries en monomère par des cages vierges et donc la réduction des cations suivie de leur relaxation.

Mais, pour la même raison évoquée plus haut (valeur du potentiel d'électrode), la cinétique de réduction est faible. La migration des cages vierges est alors perturbée par l'accumulation des cages appauvries à l'interface espace réactionnel solution.

Dans les deux cas, ces phénomènes d'appauvrissement sont amplifiés par l'accumulation des molécules du solvant (acétonitrile) dans la double couche. En effet, les molécules d'acétonitrile ne peuvent pas être évacuées de l'espace réactionnel au cours de la polymérisation et contribuent à abaisser, par phénomène de dilution, la concentration locale en acrylonitrile à la surface du film en croissance.

L'appauvrissement en molécules de monomère induit des dégénérescences dans le mécanisme d'addition des molécules de monomère ; ces dégénérescences ont tendance à s'amplifier quand le temps de polymérisation augmente.

a) Segmentation des chaînes

La segmentation résulte d'un processus de transfert du centre actif sur le monomère, avec formation d'une extrémité

insaturée. Se produisant rarement dans les réactions de polymérisation de type anionique / 22 /. Ces réactions de terminaison sont vraisemblablement favorisées ici par la croissance du polymère sous champ électrique, telle qu'elle a été décrite ci-dessus.

Nous constatons :

. sur le spectre A , uniquement des liaisons vinyliques du type cis ($\sim C(H) = C(H)$) ;

- sur le spectre B , des liaisons vinyliques du type cis et du type trans ($\sim C(H) = C(H)$).

Cette différence indique que la segmentation des chaînes par formation d'une liaison terminale cis est plus favorable que la formation d'une liaison terminale trans. L'intensité des raies infra-rouge vérifie cette hypothèse.

- *Formation des liaisons vinyliques terminales du type cis*

Elle correspond à un début du ralentissement de la cinétique de polymérisation. Ce ralentissement conduit à la relaxation de l'extrémité active de la chaîne en croissance (site donneur localisé). La relaxation et la présence vraisemblable de champs locaux intenses, à la frontière entre le squelette aliphatique et la zone à niveaux élargis, provoque l'expulsion d'un radical $H^{\ominus}$ (figure 14). Il laisse sur l'avant dernier carbone de la chaîne en croissance, une charge positive qui favorise le basculement du doublet électronique, et une liaison vinylique du type cis se forme. Le radical $H^{\ominus}$ joue le rôle de porteur de charge. Sa fixation sur le site accepteur d'une molécule de monomère, permet l'amorce d'une nouvelle chaîne. Le transfert des électrons depuis la chaîne initiale est assuré par un mécanisme de saut.

- *Formation des liaisons vinyliques terminales du type trans*

Pour des temps de polymérisation plus longs (film B), l'appauvrissement accentué en molécules de monomère provoque l'addition de certaines molécules en position syndiotactique par rapport à la chaîne en croissance. L'addition conduit, par un mécanisme analogue à celui décrit ci-dessus, à une terminaison de la chaîne par la réaction d'une liaison vinylique du type trans (figure 15). Le porteur de charge est également de la forme $H^{\ominus}$. Par contre, sa fixation sur une molécule de monomère polarisée ne va pas permettre, dans ce cas, l'amorce d'une nouvelle chaîne. La distance de saut est trop grande entre la chaîne initiale et la molécule ayant capté le $H^{\ominus}$.

b) Cyclisation

Ce phénomène n'est pratiquement pas observable sur le spectre A . Dans ces conditions, il semble possible de lier son évolution à celle de la segmentation par liaison vinylique terminale du type trans.

Les hypothèses avancées au chapitre précédent (saut impossible en extrémité de chaîne) font que ce type de segmentation induit un blocage quasi total de la circulation électronique dans la zone à niveaux élargis. Ce blocage conduit à la relaxation rapide par retour à l'identité moléculaire : les électrons délocalisés ont tendance à se relocaliser (liaisons π des groupements nitriles, doublet libre de l'azote). Cependant, le recouvrement des orbitales moléculaires des groupements nitriles reste suffisamment élevé pour favoriser la formation de nouvelles structures moléculaires de plus basse énergie. L'attaque nucléophile d'un azote sur le carbone du groupement nitrile voisin, conduit à la création d'un groupement imine selon la figure 16. On obtient, aux extrémités des fragments de chaînes cyclisées, des sites excédentaires (azote) et défi-

citaires (carbone) en électrons. Ces sites anioniques et cationiques peuvent être neutralisés par divers processus réactionnels qui restent à préciser (migration d'atomes d'hydrogène labiles, capture d'impuretés, etc...).

c) Liaisons azote-hydrogène

De façon analogue aux phénomènes de segmentation et de cyclisation, les liaisons azote-hydrogène sont imputables au mécanisme de croissance du polymère. Cependant, leur origine est plus difficile à cerner avec précision.

- La présence des iminonitriles peut s'expliquer par les hypothèses suivantes :

Lors de la relaxation de la "zone à niveaux élargis" un électron en excès se fixe sur un atome d'azote qui devient assez réactif pour capturer un proton sur une chaîne voisine. Il se créé alors un pont interchaîne / 36 / (figure 17).

Les groupes iminonitriles peuvent être présents à l'extrémité des chaînes cyclisées (figure 18). Le site anionique se relaxe par capture d'un proton provenant soit d'une autre chaîne, soit d'une impureté / 19 /.

- La formation de la structure aminée du type RR'NH correspond à la formation de la structure tautomère (figure 19) au niveau des fragments de chaînes cyclisées.

L'équilibre avec la structure initiale est favorisé par la grande mobilité des atomes d'hydrogène / 37 /.

LÉGENDES DES FIGURES CHAPITRE III

Figure 12 : Structure moléculaire des chaînes réelles ; δ^+, δ^- symbolisent la distribution des charges partielles.

Figure 13 : Représentation schématique de la cyclisation intra-chaîne du polyacrylonitrile.

Figure 14 : Représentation schématique de la formation de la liaison vinylique terminale du type cis.

Zone hachurée : conduction électronique par bande (métal de l'électrode et zone à niveaux élargis résultant de l'orientation des dipôles, portés par les groupements -C≡N, dans la direction du champ électrique).

Les tirets : liaisons localisées du polymère (squelette aliphatique et liaison σ du -C≡N).

A : La molécule de monomère se présente en position favorable. La réaction "donneur-accepteur" est hautement probable (flèche 1).

B : La molécule de monomère se présente en position défavorable. La réaction "donneur-accepteur" est peu probable (flèche 2), voire impossible (C).

C : L'état métastable, constitué par l'électron en excès sur l'extrémité de la chaîne, se relaxe (flèche 3).

D : Cette relaxation conduit, d'une part, à la relocalisation du doublet électronique terminal (établissement d'une liaison vinylique terminale) et,

d'autre part, à l'éjection d'un atome d'hydrogène en excès, porteur d'une charge négative (flèche 4), sous l'effet du champ électrique local.

E : L'ion H^- se fixe sur le site accepteur d'électrons d'une molécule de monomère (flèche 5). A partir du radical anion formé, il y a croissance d'une nouvelle chaîne.

La conductivité du film est altérée par la présence d'une rupture dans la zone à niveaux élargis.

Figure 15 : Représentation schématique de la formation de la liaison vinylique terminale du type trans.

A : La molécule de monomère se présente en position syndiotactique par rapport à la chaîne en croissance mais la réaction "donneur-accepteur" est possible (flèche 1).

B : La molécule de monomère se présente en position défavorable : la réaction "donneur-accepteur" est peu probable (flèche 2), voire impossible (C).

C : L'extrémité active de la chaîne en croissance se relaxe par basculement du site donneur (établissement d'une liaison vinylique terminale) (flèche 3) et un atome d'hydrogène en excès, porteur d'une charge négative (flèche 4), est éjecté sous l'effet du champ électrique local (D).

E : L'ion H^- se fixe sur le site accepteur d'électrons d'une molécule de monomère (flèche 5). A partir du radical formé, il n'y a pas croissance d'une nouvelle chaîne. La distance de saut est trop grande. Le radical anion peut réagir avec une molécule de monomère polarisée, pour donner un dimère qui se désactive par capture d'un proton venant d'impuretés (traces résiduelles d'eau), par exemple.

Figure 16 : Représentation schématique du mécanisme de cyclisation intra-chaîne.

A : A la suite de la segmentation de la chaîne en croissance, par formation d'une liaison trans, le caractère conducteur du film est supprimé. La zone à niveaux élargis se relaxe.

B : Le retour à l'identité moléculaire se traduit par une localisation des électrons et par des interactions entre les cortèges électroniques des atomes voisins de carbone et d'azote (flèches 1 et 2). Ces interactions sont favorisées par le haut degré de recouvrement des orbitales moléculaires.

C : Ils se forment alors de nouvelles structures moléculaires de moindre énergie qui conduisent à la cyclisation intra-chaîne du polymère.

Figure 17 : Représentation schématique de la formation d'iminonitriles par pont inter-chaîne.

A : Le retour à l'identité moléculaire, résultant d'une liaison vinylique trans, se traduit par une localisation préférentielle des électrons sur les atomes d'azote (caractère électronégatif de l'azote).

B : L'atome d'azote devient suffisamment réactif pour capter un proton sur un atome de carbone aliphatique d'une chaîne voisine.

Figure 18 : Représentation schématique de la formation d'iminonitrile accompagnant la cyclisation.

A : A la suite de la cyclisation du film, il apparaît aux extrémités des chaînes cyclisées des sites excédentaires (azote) et déficitaires (carbone) en électrons.

B : La capture, par un atome d'azote, d'un hydrogène labile, provenant de traces résiduelles d'eau, conduit à la création d'iminonitriles.

Figure 19 : Représentation schématique de la formation de structure aminée du type RR'NH.

A la suite de la cyclisation, il y a tautomérisation du groupement imine (A) en groupement de type RR'NH par mobilité de protons. (B).

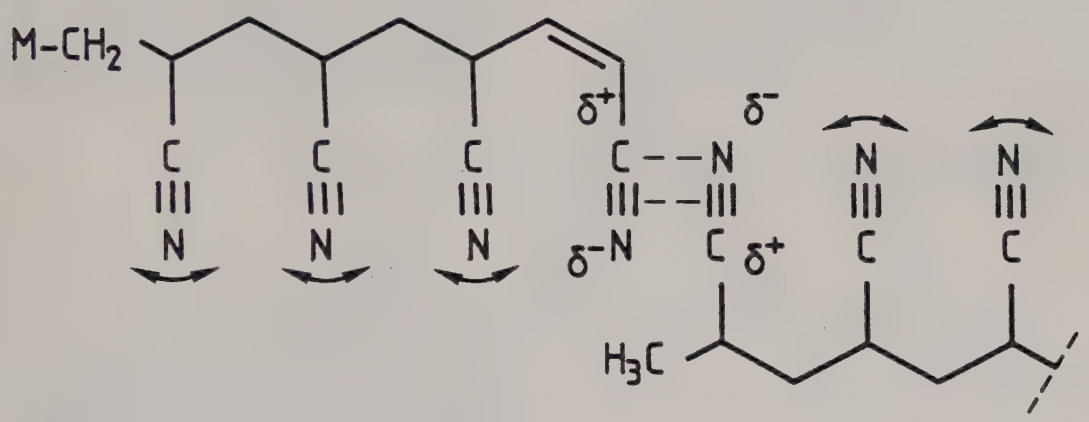


Figure 12

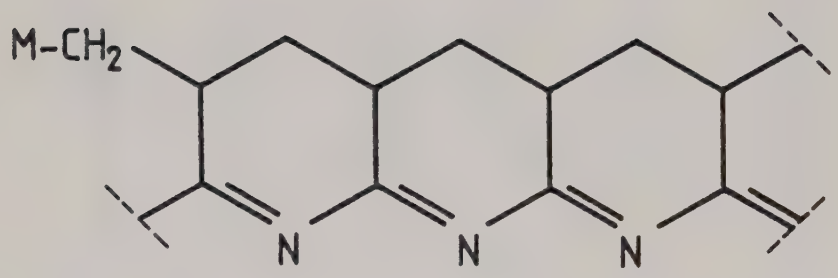


Figure 13

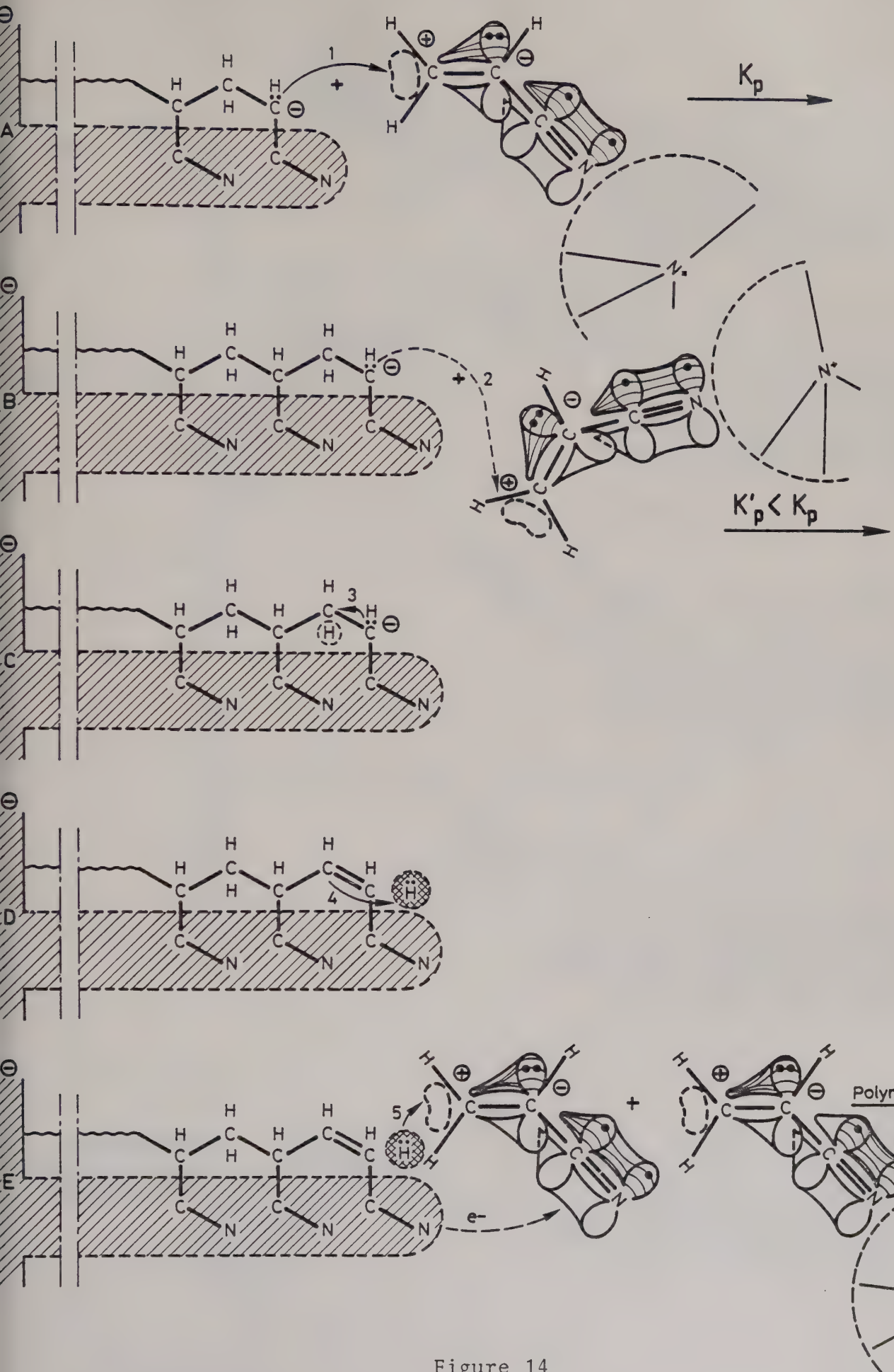


Figure 14

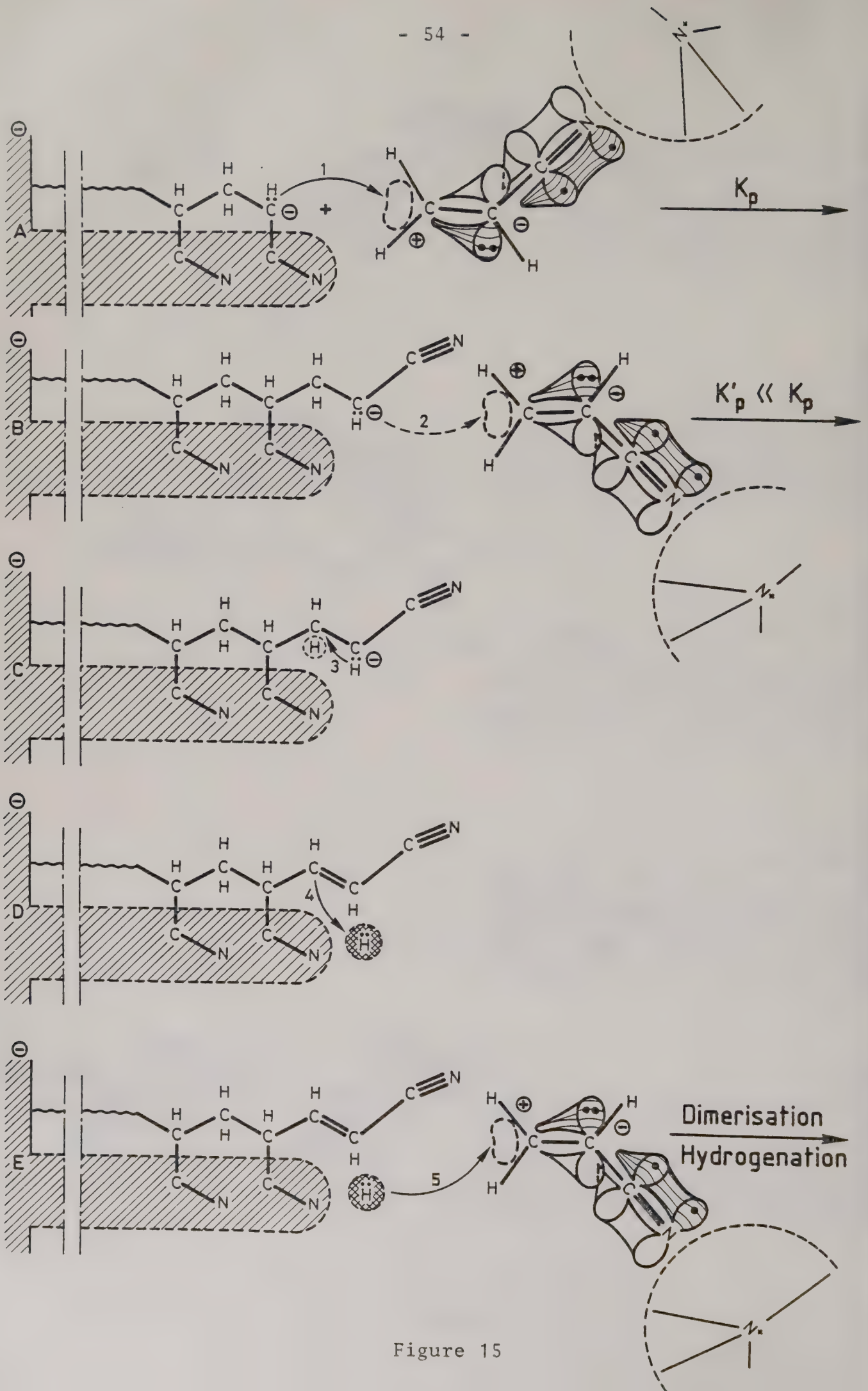


Figure 15

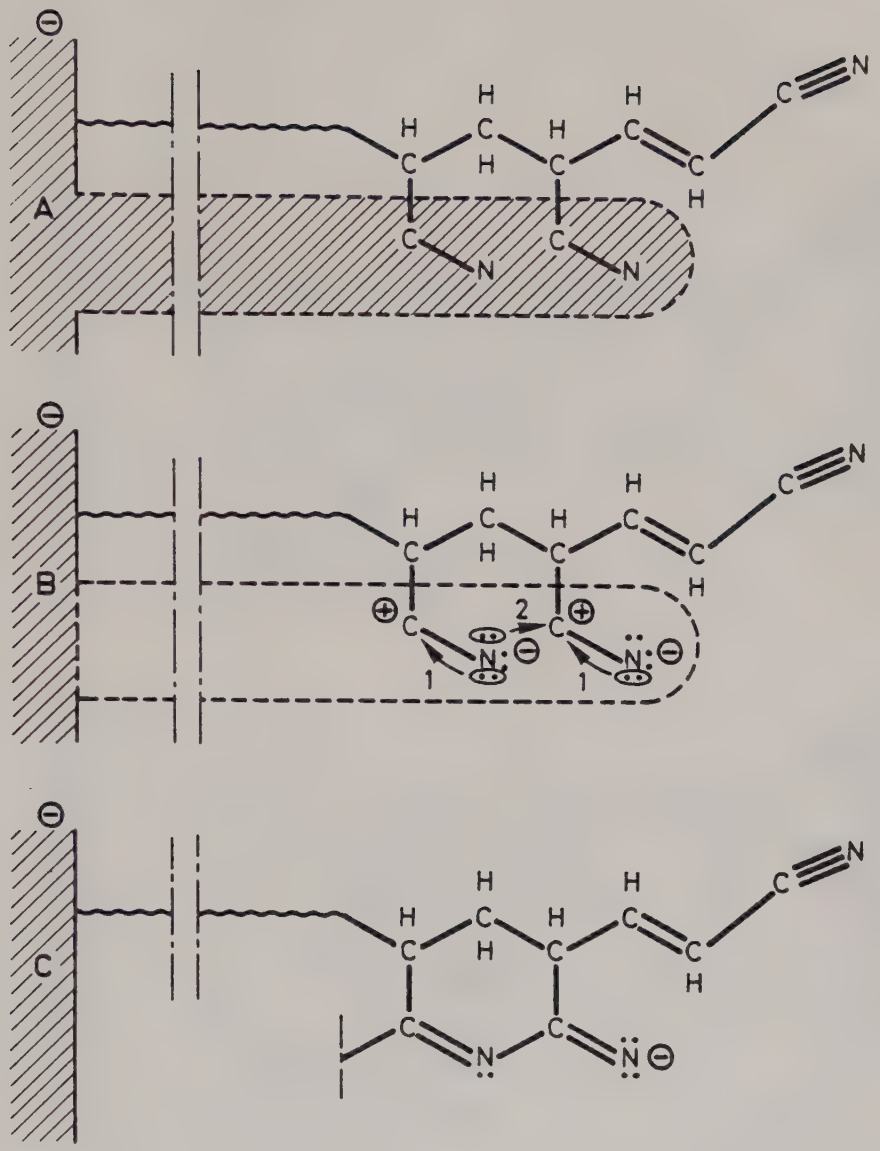


Figure 16

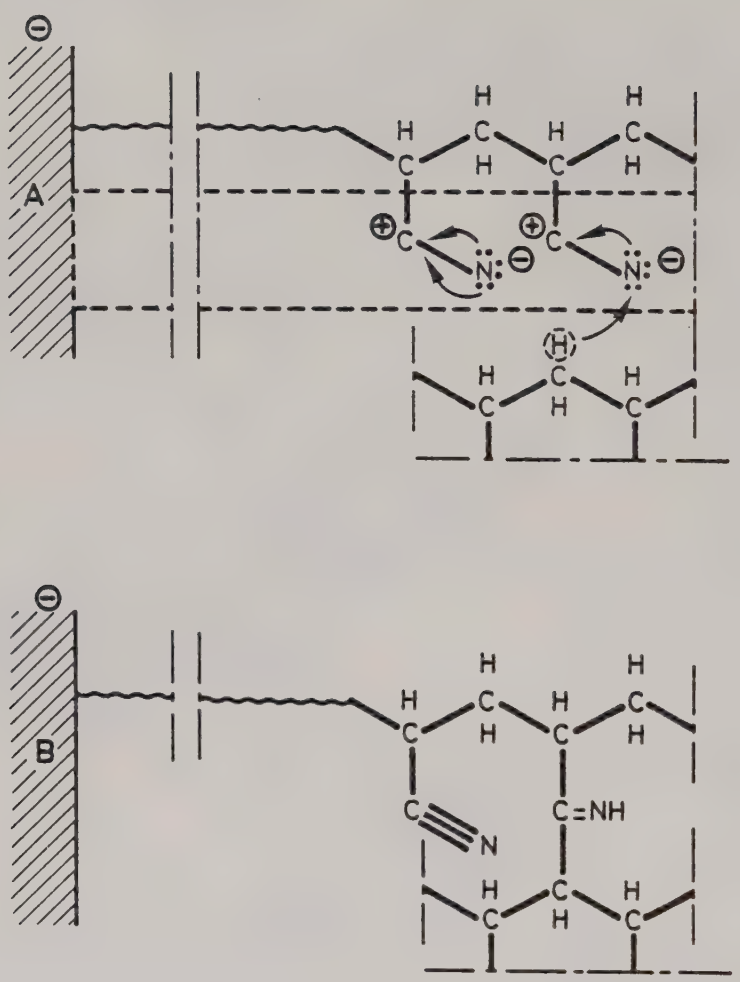


Figure 17

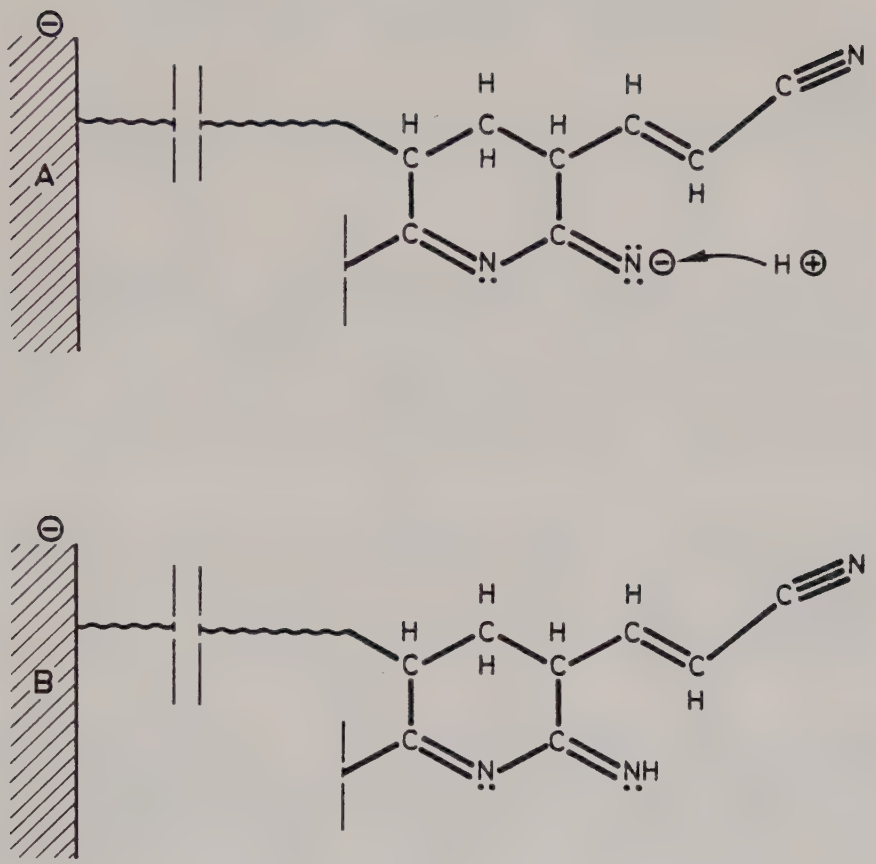


Figure 18

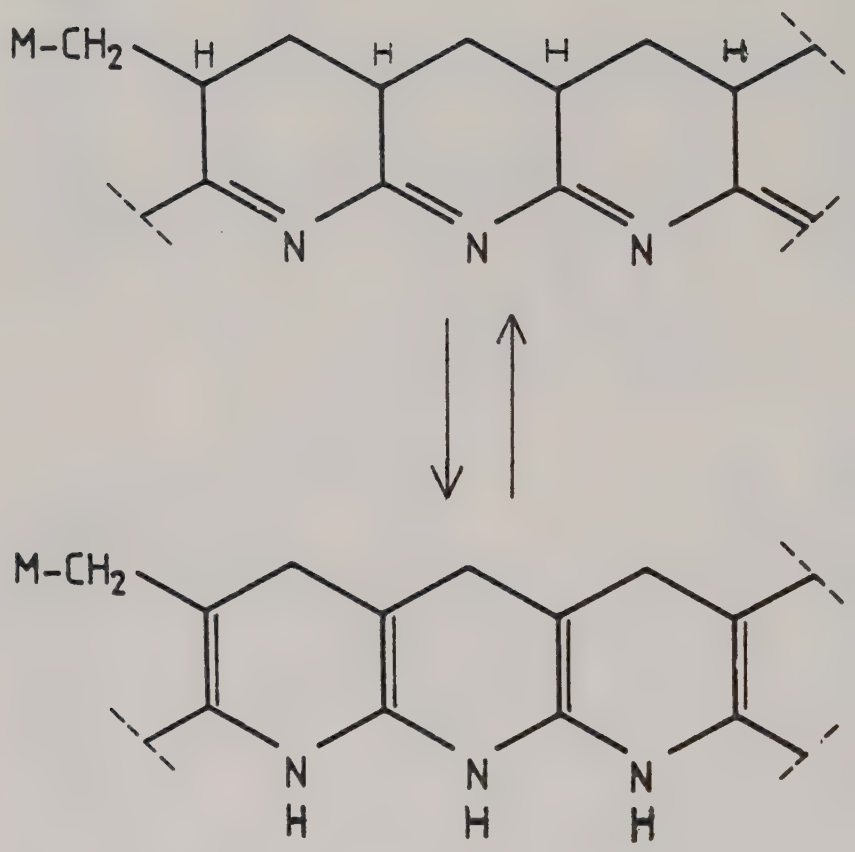


Figure 19

IV - EVOLUTION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE INDUITE PAR TRAITEMENT THERMIQUE

L'évolution de la structure des échantillons de polyacrylonitrile en fonction de la température, est généralement présentée comme une succession d'étapes se produisant à des valeurs bien déterminées de la température / 38, 39, 40 /.

La spectroscopie de désexcitation d'atomes métastables a permis la mise en évidence de plusieurs types de transformations / 23 / :

Un film de 500 Å d'épaisseur, déposé sur du fer, a été soumis à divers traitements thermiques : en-dessous de 200°C, les spectres n'évoluent pas ; aucune transformation irréversible ne se produit.

A partir de 200°C (48 heures) et jusqu'à 450°C, l'évolution est progressive (figure 20) : la structure centrée autour de 15 eV (C≡N) tend à disparaître alors que la structure à 13 eV (N :) demeure et prédomine : c'est la phase de cyclisation du polymère.

A 450°C, l'allure du spectre change nettement, la couche est profondément modifiée, les niveaux électroniques du fer apparaissent. Jusqu'à 550°C, le spectre n'évolue plus.

D'autre part, les propriétés électriques d'une couche dépendent de son épaisseur et du traitement thermique qu'elle subit.

Une cible de 2 000 Å d'épaisseur, soumise au traitement thermique de 200°C pendant 48 heures est moins conductrice qu'une couche non traitée. Par contre, deux cibles, respectivement épaisses de 50 Å et 500 Å, ayant subi le même traitement sont plus conductrices qu'avant traitement.

Ces comportements ont été interprétés comme résultant des altérations structurales des films et de leurs transformations. La spectroscopie infra-rouge confirme et explicite ces hypothèses.

Les résultats présentés dans les chapitres précédents nous ont permis de proposer les mécanismes de croissance du film et de formation des défauts, sur la base des principes de l'électrochimie. Les informations obtenues ici concernent seulement l'état initial et l'état final de la structure moléculaire. Elles nous permettent néanmoins de caractériser les transformations subies par les échantillons et d'expliquer le comportement électrique des films de PAN.

1 - EXPÉRIMENTATION

Dans l'enceinte de traitement thermique, la pression de travail est de $1{,}3.10^{-4}$ Pascal. Après l'intervalle de temps choisi pour le traitement, l'échantillon refroidit dans l'enceinte maintenue sous vide. Quand sa température est voisine de la température ambiante, l'échantillon est transféré jusqu'au spectromètre.

Les paramètres d'enregistrement des spectres infra-rouges sont les mêmes que précédemment.

De cette manière une série de mesures a été réalisée dans la gamme 200-600°C.

Un premier échantillon est constitué par un film chauffé à la température de 80°C pendant une heure puis à 300°C (1 heure) dans le vide.

Un deuxième échantillon est porté à la température de 200°C (4, 24, 48, 72 heures), puis à 300°C (1, 4 heures), enfin à 400°C (1, 4 heures).

Un troisième échantillon est soumis à la température de 400°C (1 heure) avant 450°C (3 heures) et 600°C (1 heure).

Enfin, un dernier film a subi un traitement thermique à 200°C (4, 24, 48 heures) à l'air ambiant.

2 - RÉSULTATS

L'ensemble des spectres infra-rouges enregistrés est présenté sur les planches réunies à la fin du chapitre.

Les fréquences des raies d'absorption, trouvées lors de l'analyse de la structure du PAN après électropolymérisation, sont rappelées dans la première colonne du tableau 2. Elles sont classées en fonction des groupements chimiques présents dans le film.

Les évolutions dans la forme, l'intensité et la position des bandes sont indiquées par rapport aux pics de la structure originale pour chaque échantillon.

L'interprétation des résultats consiste à relever les variations importantes dans la structure que nous illustrons par un schéma simple. Les transformations éventuelles dans ce schéma sont notées pour chaque essai en température.

Nous pouvons observer dès à présent qu'il n'existe pas d'évolutions sensibles de l'intensité de l'ensemble des bandes présentes dans le spectre de l'échantillon chauffé à 80°C sous vide (Planche 1). La structure moléculaire reste stable à cette température qui est indiquée dans la littérature comme étant une température de transition vitreuse / 41 /. Cette absence de transition vitreuse, déjà observée par MDS / 22 / montre que l'électropolymérisation produit des films ayant une structure ordonnée.

3 - TRANSFORMATIONS DANS LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE D'UN ÉCHANTILLON TRAITÉ À 200°C SOUS VIDE

a) Cyclisation intra-chaîne

L'intensité de la bande de valence du groupement nitrile -C≡N diminue après 4 heures ; elle est ensuite stable entre 4 et 48 heures puis décroît de nouveau après 72 heures de chauffage.

L'intensité de la bande des imines = $(C=N)_n$- augmente pendant les premières 24 heures ; elle est ensuite stable jusqu'à la fin du traitement.

Ces évolutions sont illustrées par le schéma de la figure 21 ci-dessous.

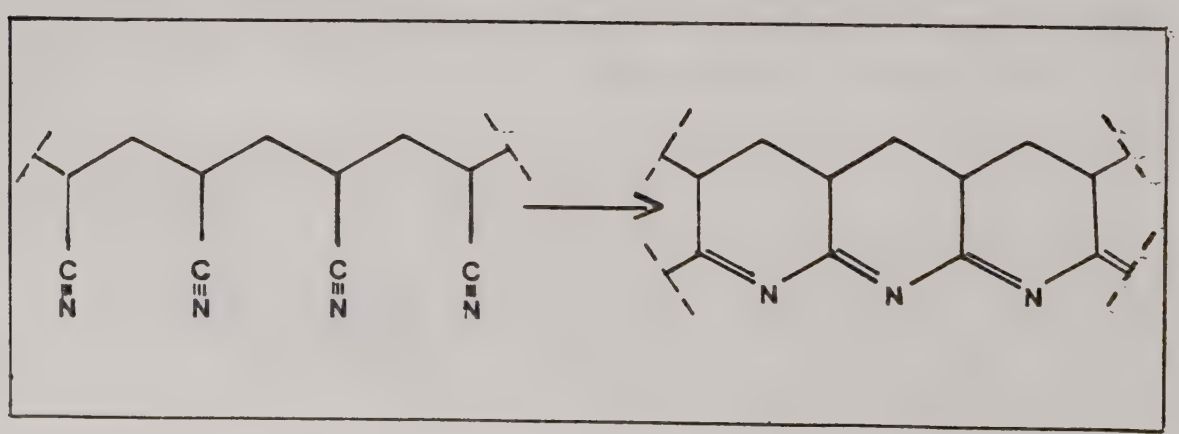


Figure 21

Une cyclisation intra-chaîne se développe dans le polymère / 8 /. Déjà présente au cours de la croissance du film, elle s'accroît dès le début du traitement thermique à 200°C. L'interaction entre les groupements nitriles est favorisée par leur structure dipolaire et conduit à la formation de séquences conjuguées de carbone et d'azote.

L'existence de ce lien entre groupements nitriles voisins constitue un chemin de conduction privilégié / 42 /. Elle explique l'augmentation de conductivité des films de PAN de faible épaisseur traités à 200°C, observée à l'aide de la spectroscopie MDS.

b) Tautomérisation des cycles intra-chaînes

L'intensité de la bande correspondant à la double liaison carbone-carbone augmente nettement dès 4 heures et se stabilise après 24 heures. Elle se déplace de 15 cm^{-1} vers les basses fréquences.

L'intensité de la bande caractéristique du groupement RR'NH augmente de façon continue entre 4 et 24 heures, et reste inchangée jusqu'à la fin du traitement.

Nous proposons le processus suivant (figure 22) :

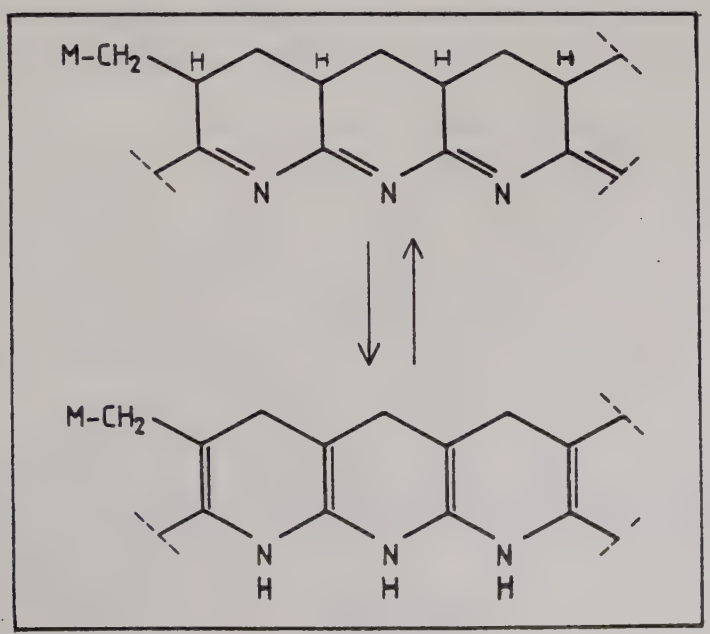


Figure 22

Sur les fragments de chaînes cyclisées, pendant la croissance ou au début du traitement thermique, l'hydrogène porté par le carbone tertiaire est labile et donne à ce type d'évolution un caractère réversible / 37 /. Des structures du type aminé se développent.

Malgré les résultats parus dans la littérature / 35 /, cette forme ne favorise pas la conduction électronique dans le sens substrat/surface.

c) Réticulation par pontage inter-chaîne carbone/carbone

La bande correspondant aux liaisons terminales du type trans (-CH=CH- trans) disparaît complètement après 72 heures de traitement.

La bande caractéristique des liaisons terminales du type cis (-CH=CH- cis) diminue de façon continue dès 4 heures.

Par ouverture des liaisons vinyliques terminales, il se crée des liaisons transversales entre deux atomes de carbone appartenant à deux ou plusieurs chaînes voisines (figure 23).

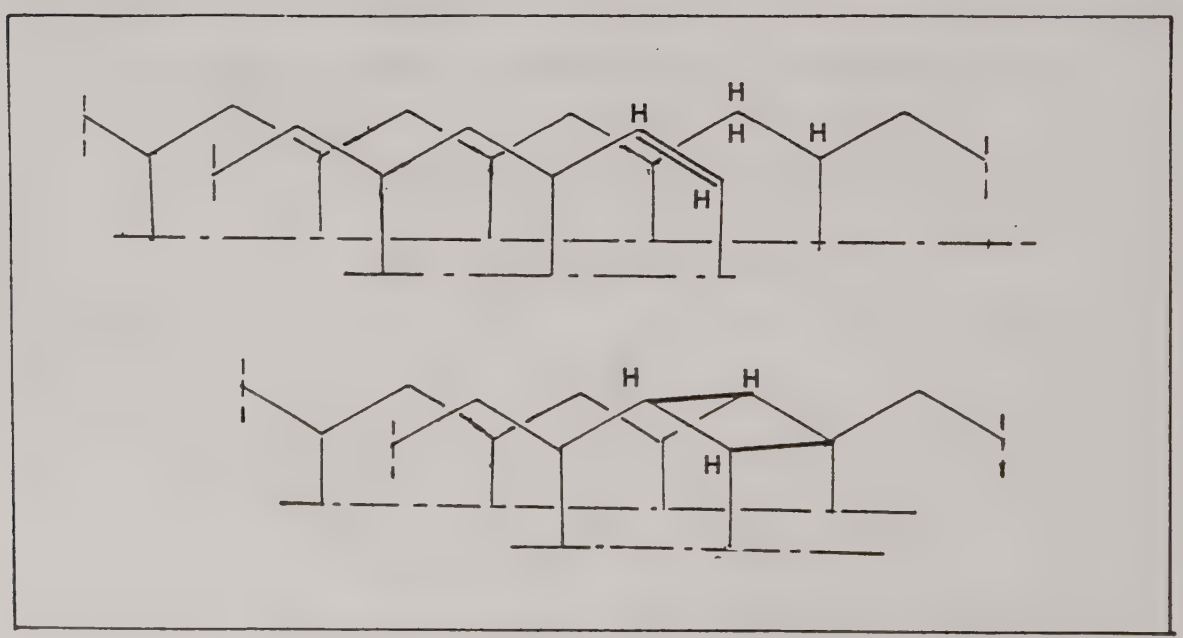


Figure 23

Cette propriété confère au polymère une résistance mécanique élevée (apparition d'un réseau de liaisons par pontage).

d) Evolution vers la fibre de carbone

Après 72 heures de chauffage, une bande de 1 270 cm^{-1} se devine, mais une autre bande à 1 380 cm^{-1} se distingue nettement.

Elles peuvent être attribuées à des structures renfermant des noyaux de type quinoléïque / 43 / (figure 24).

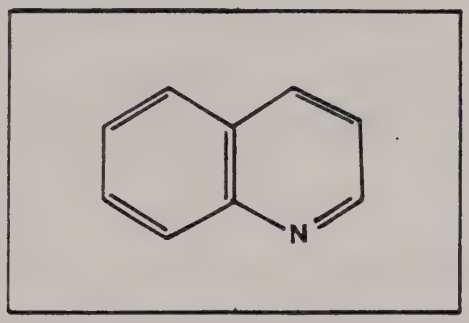


Figure 24

Cette évolution, qui correspond à la cyclisation et à la migration ou au départ d'atomes d'azote au sein du squelette polymérique (diminution à 72 heures de l'intensité de la bande des nitriles) traduit l'amorce d'une "fibrilation", c'est-à-dire l'évolution vers la structure "fibre de carbone". Il faut remarquer que la température à laquelle nous constatons ce phénomène (200°C) est nettement plus basse que celle avancée dans la littérature / 44 /.

4 - Evolutions structurales d'un film de PAN chauffé à des températures supérieures à 200°C sous vide

a) A 300°C (Planche 3)

Remarquons tout d'abord qu'il faut chauffer quatre fois plus longtemps à 300°C l'échantillon qui a subi un traitement thermique à 200°C que celui qui ne l'a pas subi, pour obtenir les mêmes évolutions.

L'équilibre des transformations acquis à la fin des traitements à 200°C semble plus difficile à rompre.

Après 4 heures à 300°C, les évolutions observées à 200°C se sont développées ; de nouvelles transformations apparaissent également.

- Au niveau de la réticulation par pontage imine

L'intensité de la bande caractéristique du groupement nitrile diminue de façon continue pendant toute la durée du traitement.

L'intensité du massif, attribuable aux imines $\succ(C=N)_n-$, augmente après 1 heure de chauffage et se stabilise après 4 heures.

Cette augmentation peut traduire, non seulement le développement de la cyclisation intra-chaîne, mais également un processus de réticulation par création d'une liaison imine $\succ C=N-$ entre deux fragments de chaîne (figure 25) / 45 /.

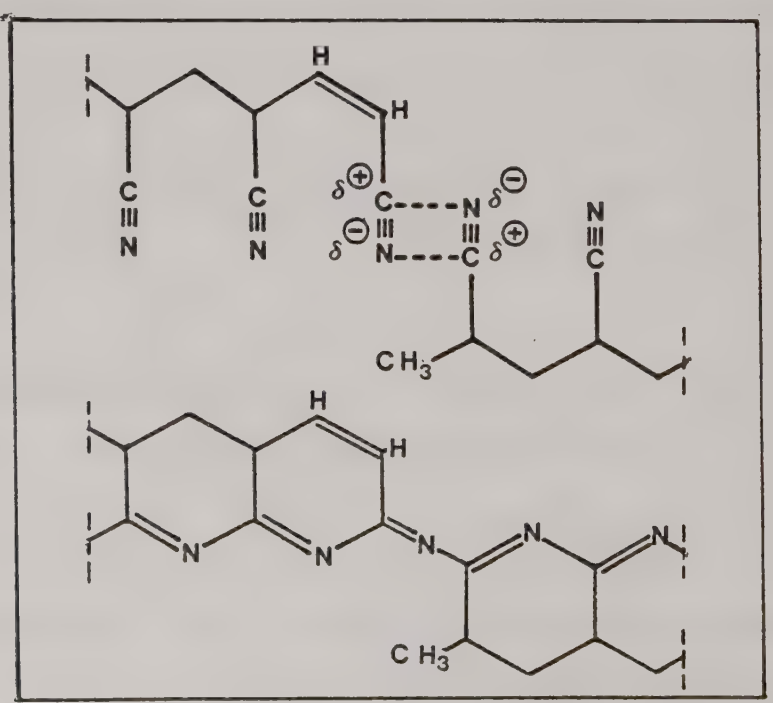


Figure 25

La mobilité des chaînes s'accroît avec la température. Elles sont suffisamment rapprochées pour qu'un groupement nitrile terminal réagisse avec un groupement nitrile voisin sur une chaîne voisine et forme une liaison alternée simple et double carbone/azote.

Mais la longueur de cette liaison est différente de celle qui constitue la cyclisation intra-chaîne / 46 /.

La rupture de la conjugaison des structures imines fournit une nouvelle explication à l'abaissement de la conductivité électrique constaté dans des films épais, soumis à un traitement à 200°C. Ces films comportent un taux de segmentation élevé.

- Au niveau de la "fibrilation"

. *Cycles faiblement azotés*

L'intensité de la bande à 1 380 cm^{-1} et sa largeur augmentent sensiblement de façon continue pendant la durée du traitement.

La bande à 1 270 cm^{-1} apparaît nettement après 1 heure de traitement et se stabilise après 4 heures ; elle s'élargit également.

. *Aromatisation des chaînes*

L'intensité des bandes correspondant aux groupes $-CH_2-$ diminue après 1 heure de traitement.

L'intensité de la bande correspondant à la double liaison carbone-carbone augmente de façon continue pendant toute la durée du traitement.

Les variations relevées permettent de supposer le départ d'atomes d'hydrogène (figure 26) / 47 /.

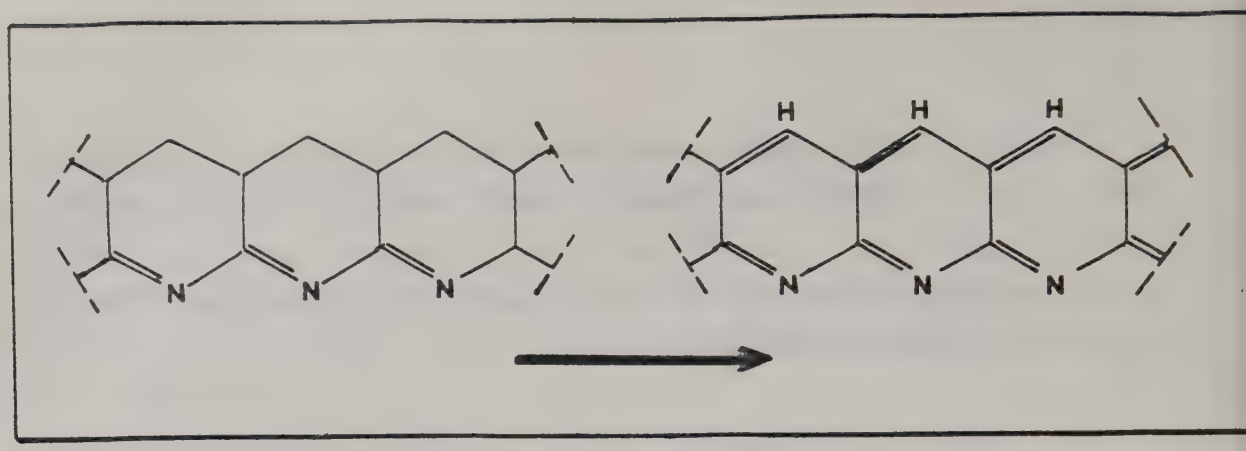


Figure 26

Un nouveau chemin de conduction est créé. La distinction entre region "isolante" et "conductrice" s'atténue / 48 /.

La tendance à l'obtention d'une structure du type fibre de carbone semble être vérifiée par l'évolution des autres raies présentes sur le spectre. En particulier, on peut constater une diminution des bandes correspondant aux groupements iminonitriles (figure 27) et aux groupements aminés.

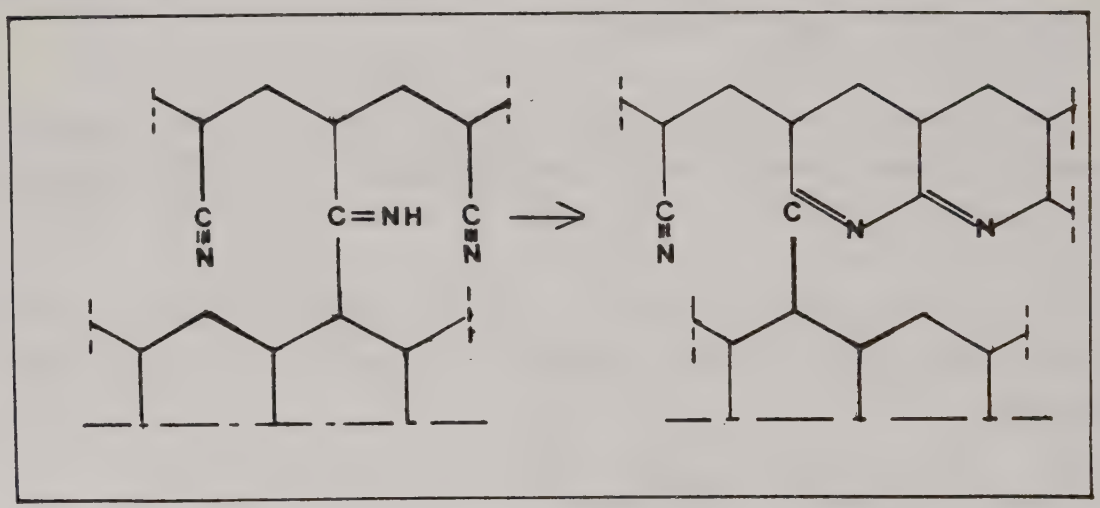


Figure 27

b) A 400°C

Il faut chauffer quatre fois plus longtemps un film à 400°C, qui a été préalablement traité à la température de 200°C qu'un film non préalablement traité à 200°C pour retrouver les mêmes transformations. Et ceci pour la raison invoquée au paragraphe précédent.

Nous observons après 4 heures de traitement que les phénomènes observés à 300°C s'amplifient :

- Au niveau de la tendance à la fibrilation

. *Cycles faiblement azotés*

L'intensité des bandes à 1 380 à 1 270 cm^{-1} augmente après 1 heure de chauffage puis se stabilise. De plus, la bande à 1 270 cm^{-1} est mieux résolue.

Le squelette polymérique se condense davantage sous forme de structures cycliques partiellement azotées.

. *Aromatisation des chaînes*

L'intensité de la bande correspondant à la double liaison carbone/carbone augmente après 1 heure de traitement et se stabilise après 4 heures.

L'évolution de cette bande analogue à celle des bandes attribuées aux noyaux partiellement azotés traduit bien la tendance à l'obtention de fibres.

Le comportement des autres bandes du spectre, dont l'intensité diminue, confirme la remarque ci-dessus : les liaisons vinyliques terminales ont disparu, la déshydrogénation de la chaîne aliphatique se poursuit, ainsi que la diminution des structures du type iminonitrile et aminée

c) A 450°C

Il suffit d'élever la température de 50°C, pour que les transformations s'accélèrent.

L'intensité de l'ensemble des bandes diminue. Certaines ont disparu, comme celle des nitriles et des structures

du type aminé. D'autres sont très atténuées (groupes $-CH_2-$, iminonitriles, imines). Le spectre est dominé par les bandes caractéristiques de la tendance à la fibrilation.

Le départ massif des atomes d'hydrogène et d'azote se traduit par une condensation du squelette sur une forme de plus en plus rigide.

d) A 600°C

Seuls demeurent les groupements correspondant à la fibrilation. Le film a perdu la quasi-totalité de ses atomes d'hydrogène et une très grande partie de ses atomes d'azote.

Ce comportement correspond bien à la formation de fibres de carbone. Nous pouvons, pour s'en convaincre, examiner le cliché de l'échantillon porté à 600°C : Les plaques sont noires et les irisations ont pratiquement disparu, donnant à la surface un aspect homogène : le film est toujours adhérent au substrat (Photo 3).

REMARQUE : Notre film s'oxyde légèrement entre 48 heures à 200°C jusqu'à la fin des traitements à 400°C (bande à 1 670 cm^{-1}). L'oxydation est vraisemblablement due aux différents passages à l'air ambiant depuis l'enceinte jusqu'au spectrophotomètre infra-rouge.

5 - Evolutions de la structure moléculaire d'un film soumis à la température de 200°C à l'air ambiant

Nous venons d'examiner les transformations de la structure du film dans le vide : elles sont dues aux propriétés intrinsèques du polymère.

L'oxygène de l'air est un agent extérieur qui, sous l'influence de la chaleur, accélère et intervient même dans les processus de cyclisation et de réticulation.

Le polymère s'oxyde : on observe sur les spectres de la planche 5, un plateau qui s'étend entre 1 650 et 1 710 cm^{-1} ; la bande caractéristique de la liaison cétonique C=O se situe à 1 710 cm^{-1} (figure 28) / 49 /.

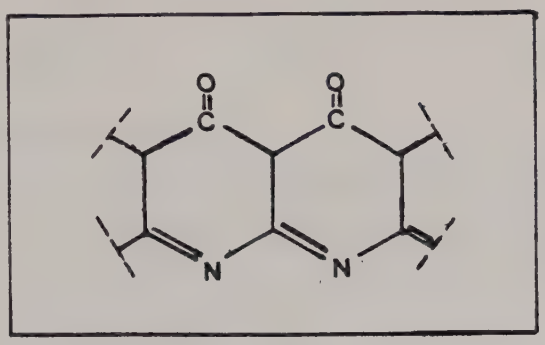


Figure 28

Après 48 heures de traitement à l'air ambiant, la bande attribuable à la double liaison carbone-carbone domine. On peut relever encore des traces de nitriles et d'iminonitriles.

Le film est décomposé chimiquement.

LÉGENDES DES FIGURES CHAPITRE IV

Figure 20 : Influence des traitements thermiques sur des spectres MDS-UPS d'un film de PAN (épaisseur 500 Å).

A - Spectres MDS :

.... avant traitement thermique

.-.- à 200°C pendant 48 heures

---- à 300°C

——— à 400°C

La structure à 13 eV est attribuée au doublet libre de l'azote (flèche 1).

La structure centrée autour de 15 eV, n'apparaît que sur le spectre (....). Elle est attribuée aux autres niveaux du groupement C≡N (flèche 2).

B - Spectres obtenus après traitement thermique à une température supérieure à 450°C.

Sur le spectre UPS (———), on voit à 15 eV les niveaux caractéristiques du fer.

Le spectre MDS (----) ne laisse apparaître aucune structure.

Nous sommes en présence d'un carbure de fer.

Photo 3 : Films de PAN après traitement thermique à 600°C sous vide.

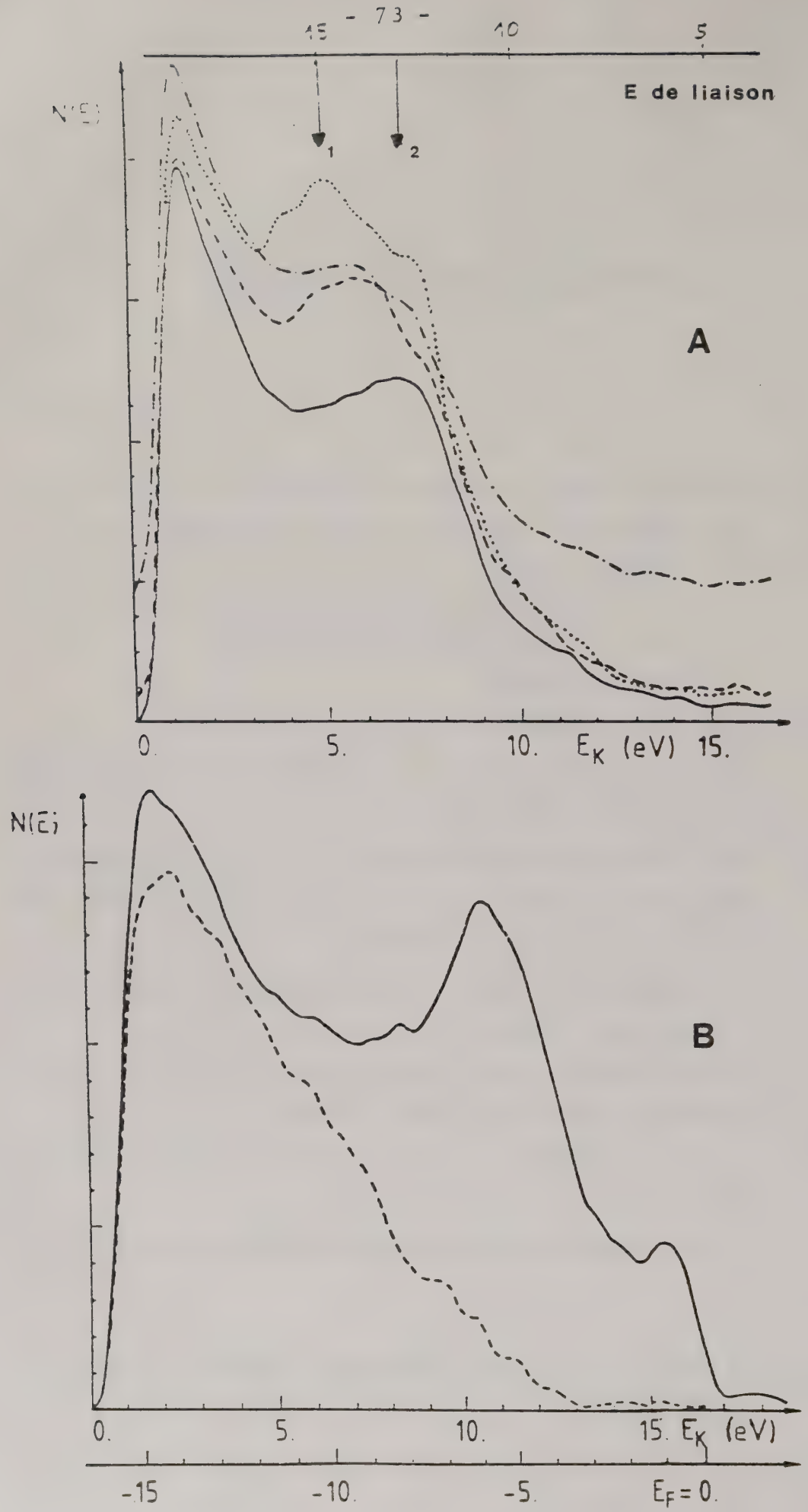

15
10
5
E de liaison
N(E)
1
2
A
0.
5.
10.
E_K (eV)
15.
N(E)
B
0.
5.
10.
15. E_K (eV)
-15
-10.
-5.
$E_F = 0.$

Figure 20

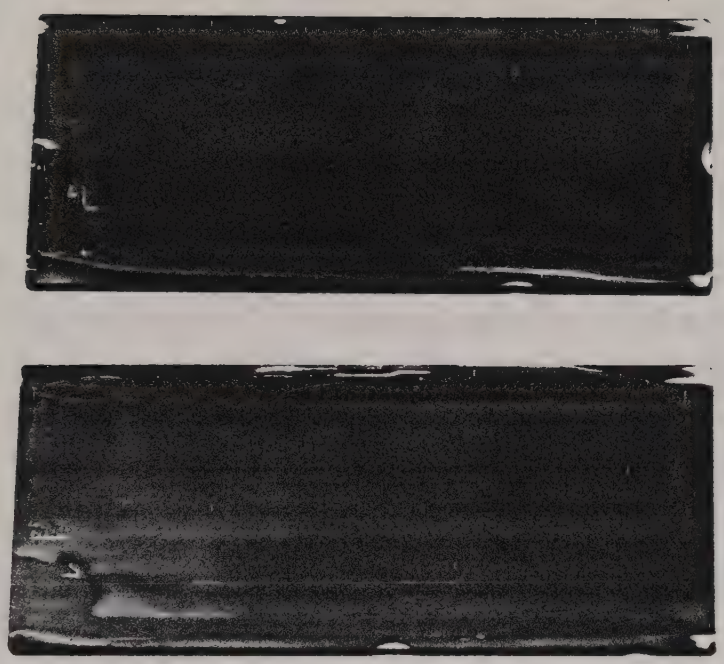


PHOTO 3

LEGENDES DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE ENREGISTRES AU COURS DE TRAITEMENTS THERMIQUES

Planche 1 : Traitement thermique en-dessous de 200°C sous vide.

Planche 2 : Traitement thermique à 200°C sous vide.

Planche 3 : Traitement thermique au-dessus de 200°C sous vide.

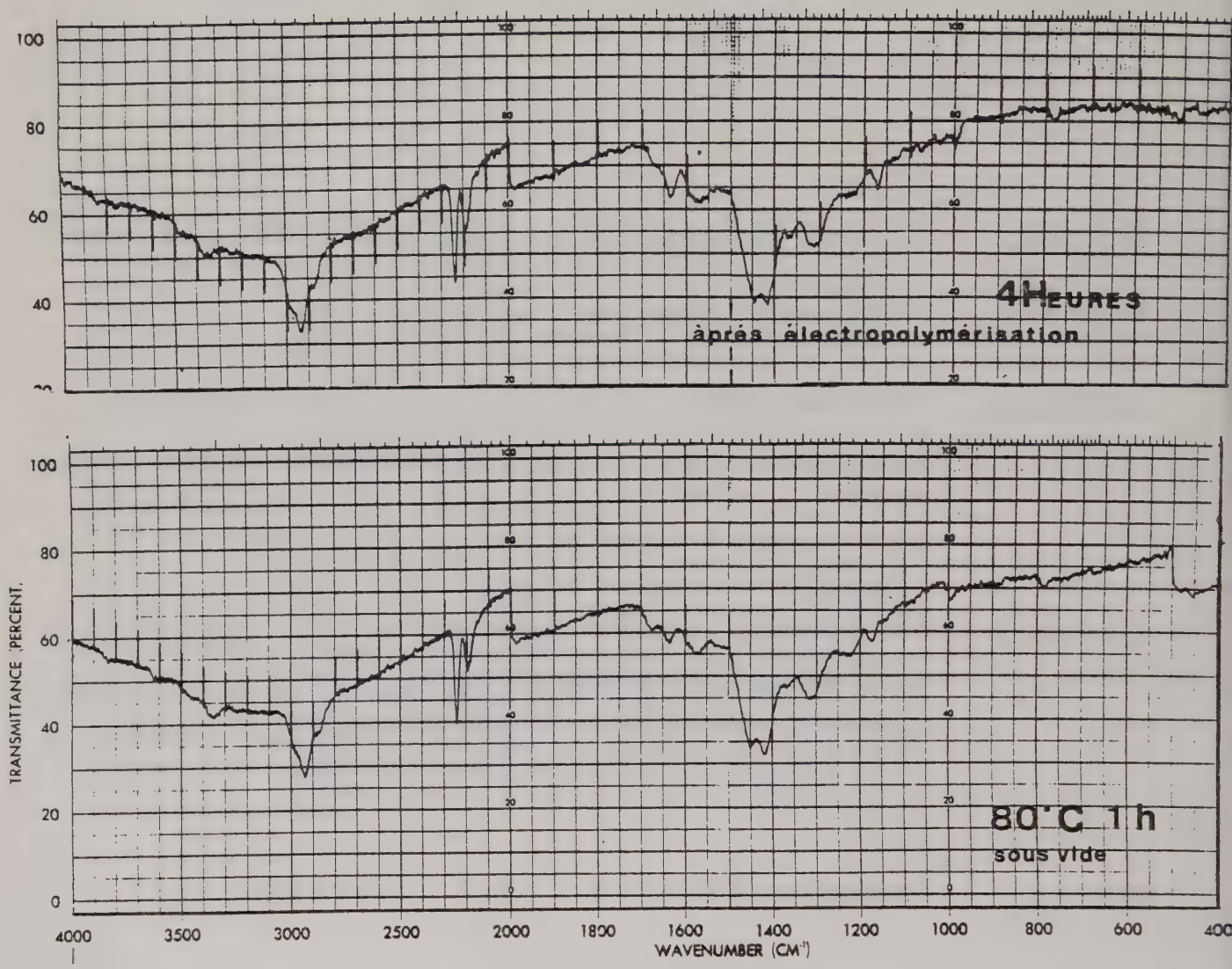
Nous comparons le spectre obtenu sur un échantillon traité à 300°C (1 heure) après 80°C avec celui du film traité à 300°C (4 heures) après 200°C.

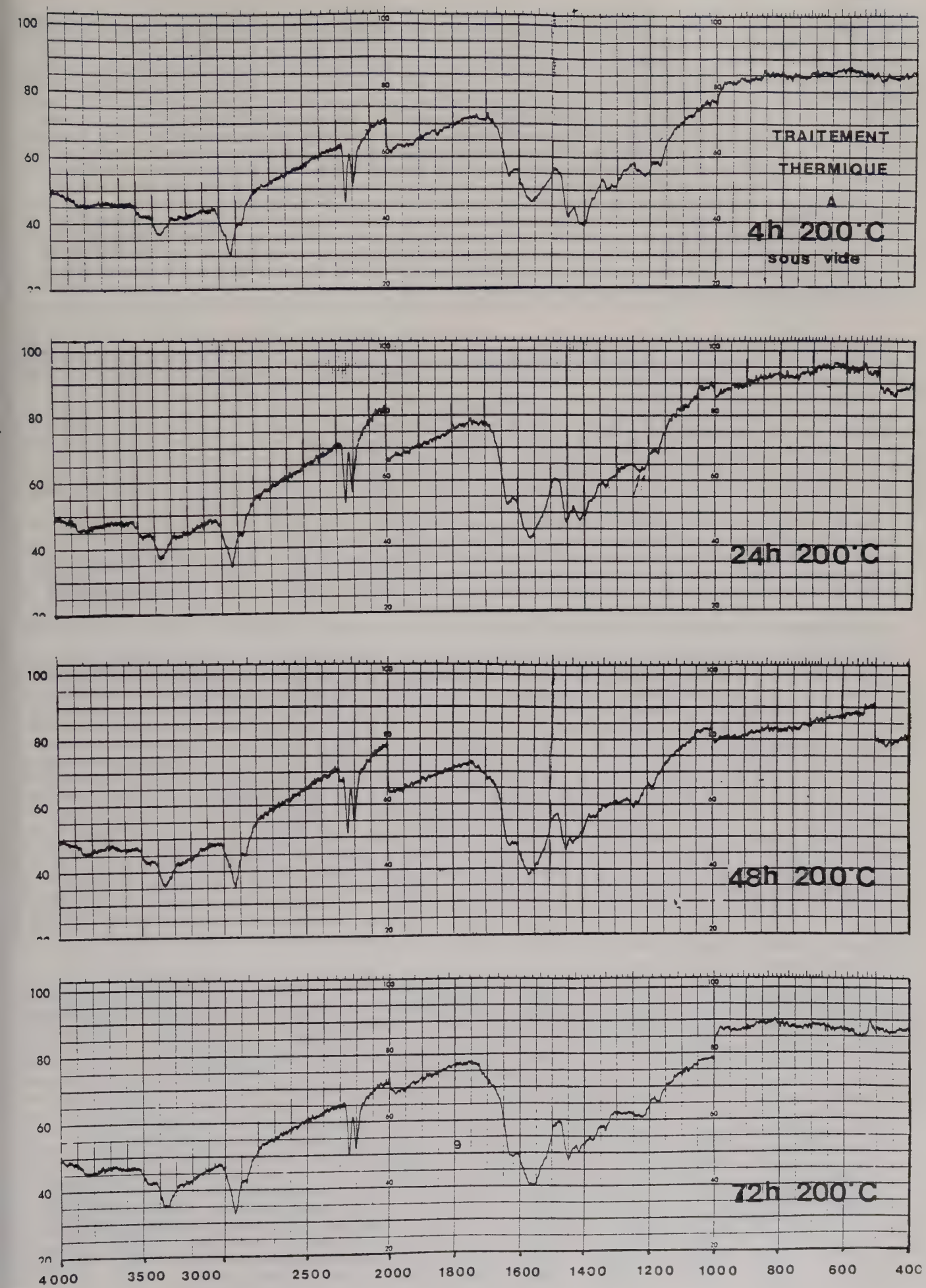
Planche 4 : Traitement thermique au-dessus de 200°C sous vide.

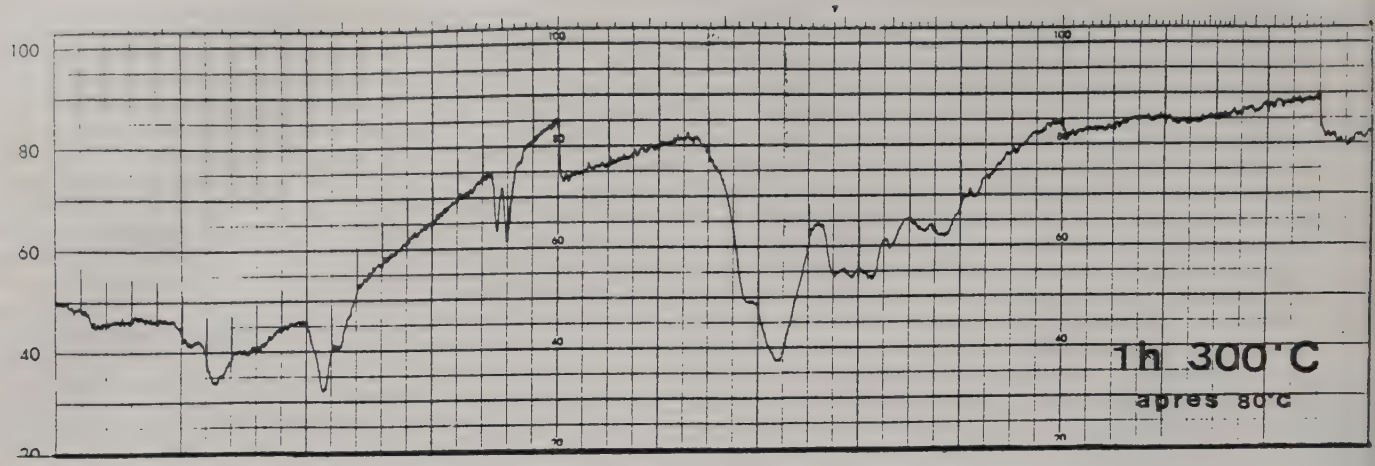
Nous comparons le spectre obtenu sur un échantillon traité à 400°C (1 heure) après électropolymérisation avec celui du film traité à 400°C (4 heures) après 200°C.

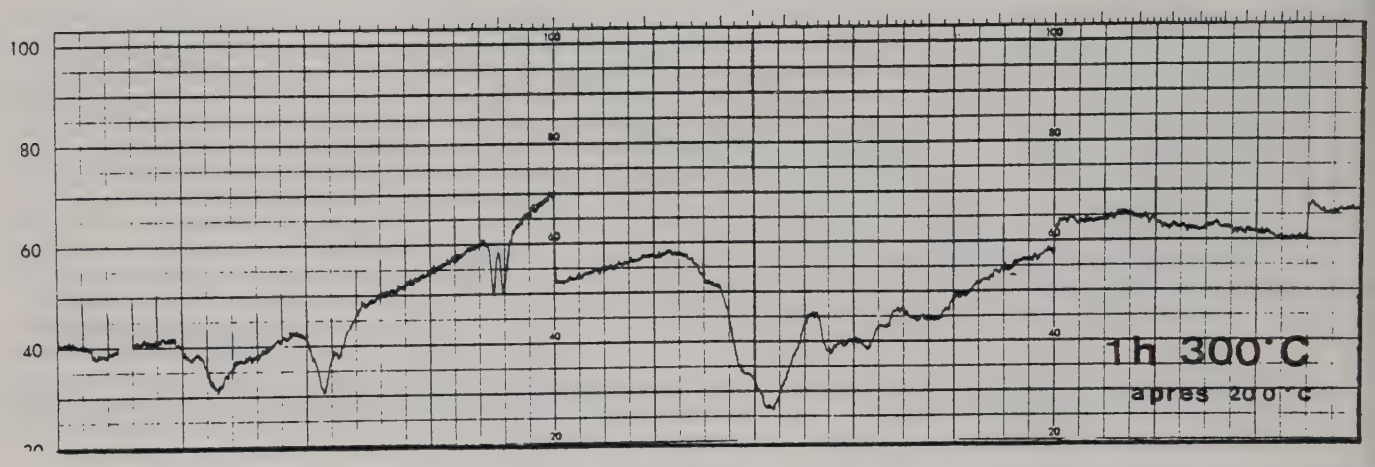
Planche 5 : Traitement thermique à 200°C à 1'air ambiant.

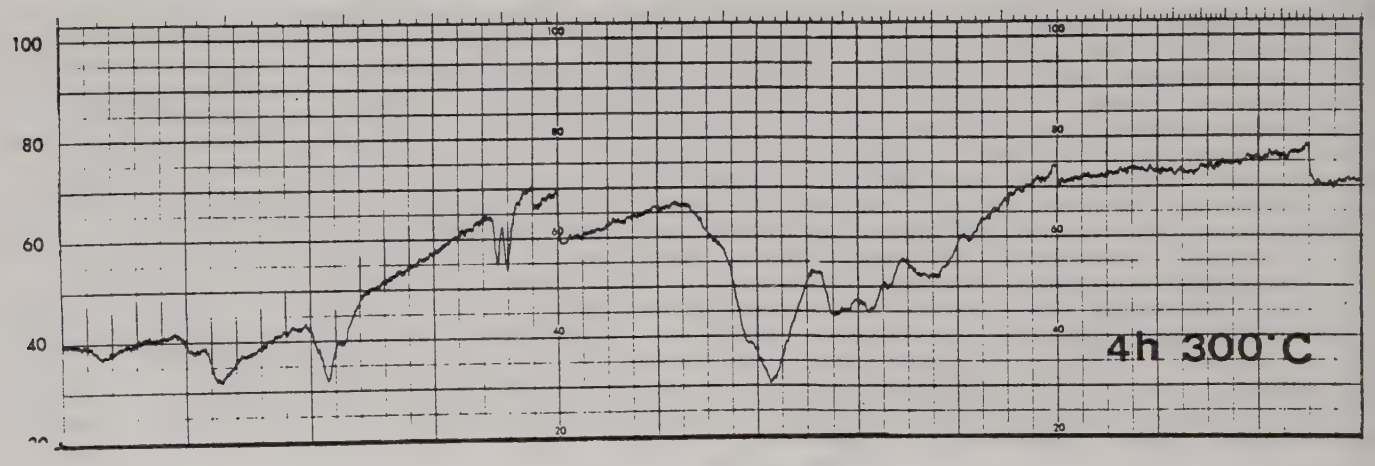
Table 2 : Bandes infra-rouges attribuées au PAN traité thermiquement.

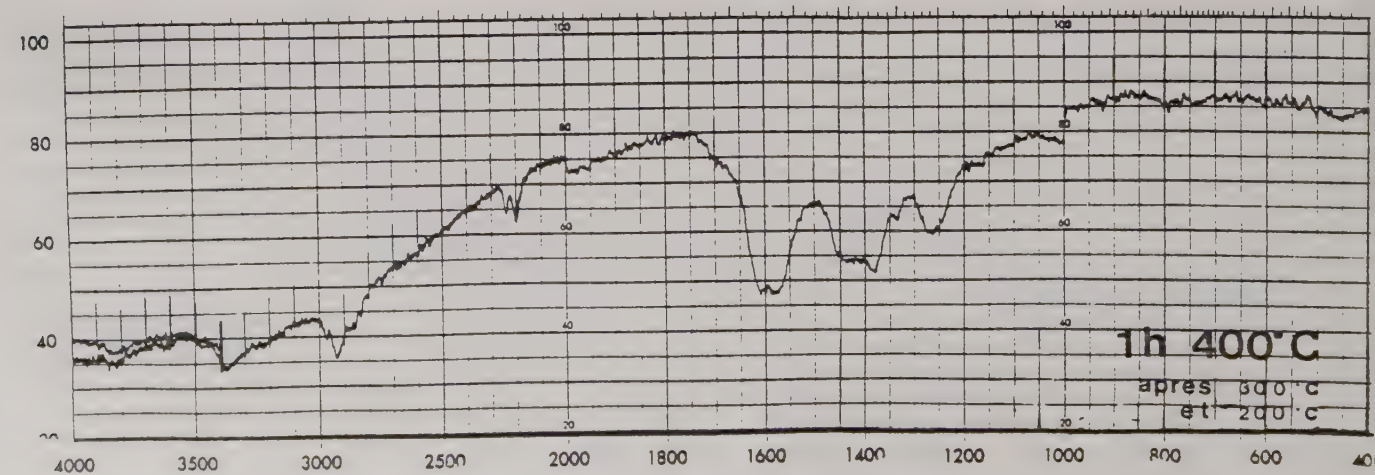

100
80
60
40
4HEURES
après électropolymérisation
100
80
60
40
20
0
TRANSMITTANCE (PERCENT)
80°C 1h
sous vide
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
WAVENUMBER (CM-1)

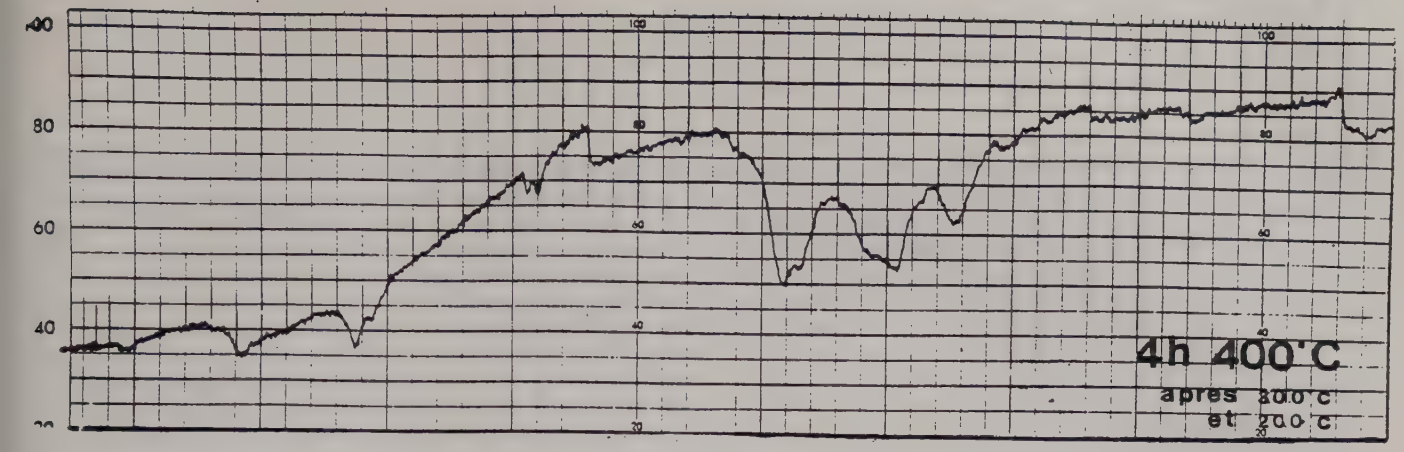

100
80
60
40
TRAITEMENT
THERMIQUE
A
4h 200°C
sous vide
24h 200°C
48h 200°C
72h 200°C
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400

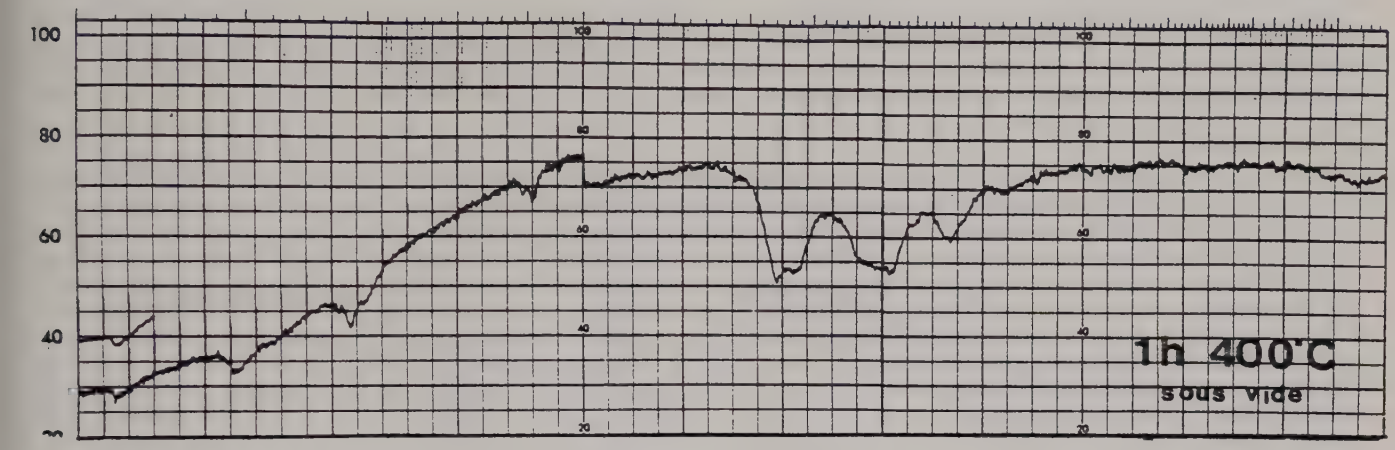

100
80
60
40
1h 300°C
après 80°C

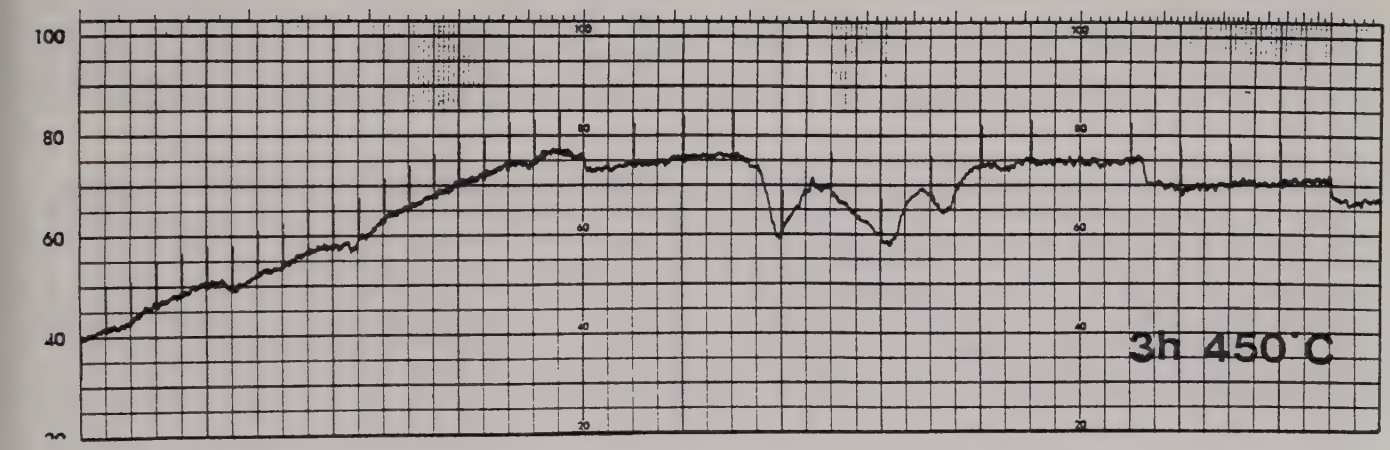

100
80
60
40
1h 300°C
après 200°C

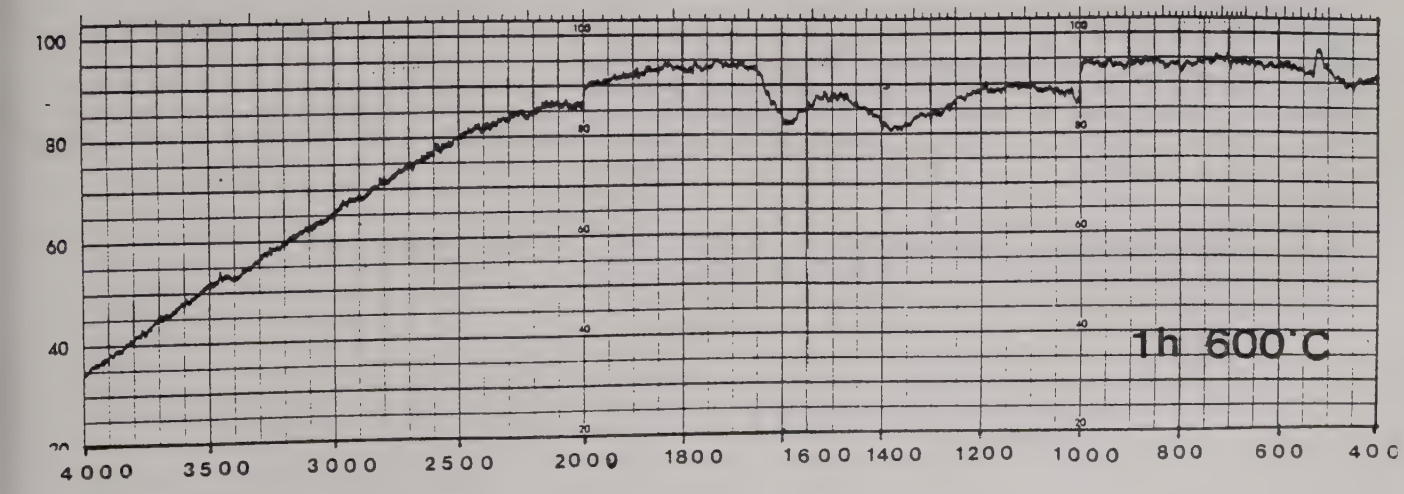

100
80
60
40
4h 300°C

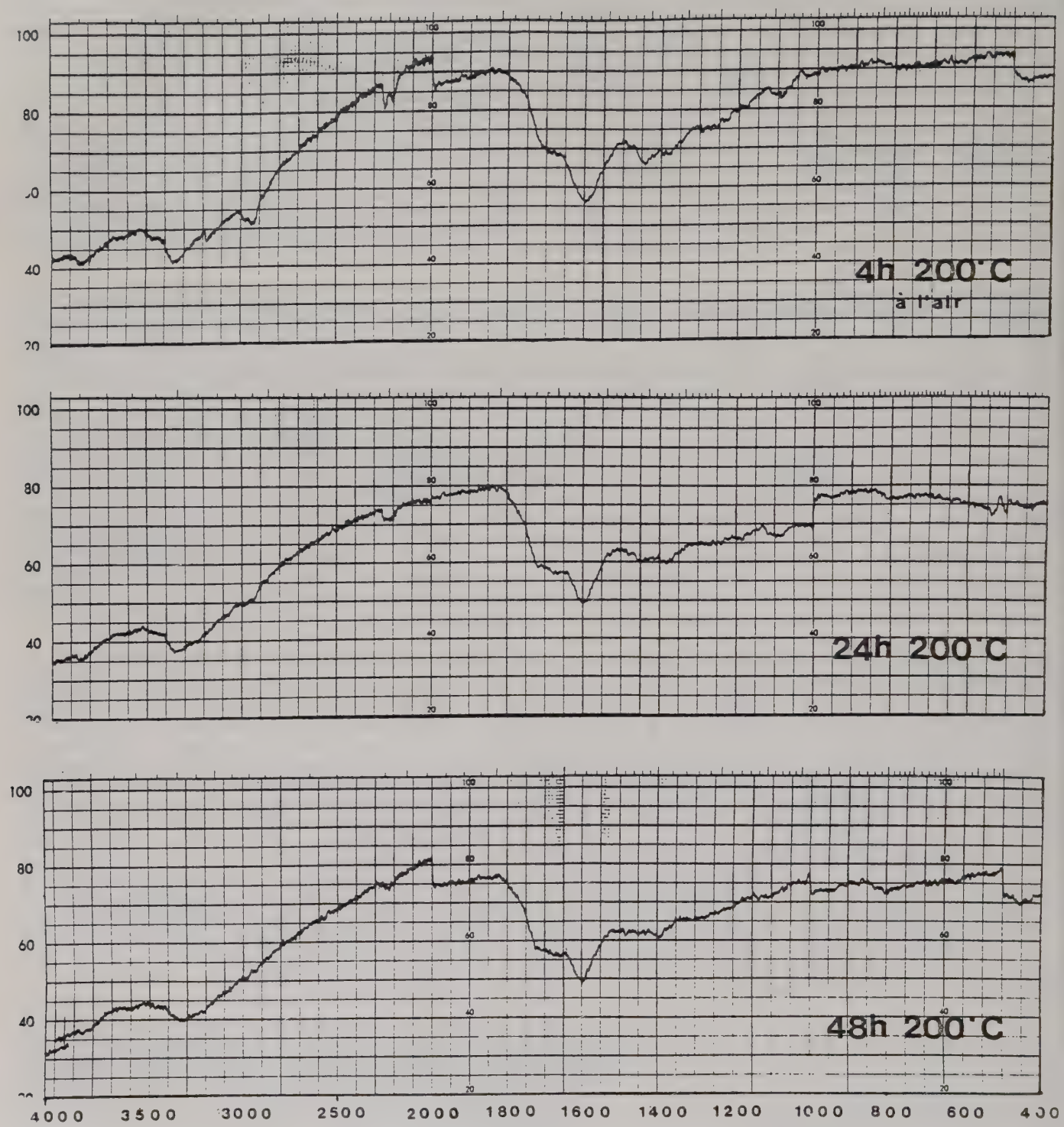

100
80
60
40
1h 400°C
après 300°C
et 200°C
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600


4h 400°C
apres 300°C
et 200°C


1h 400°C
sous vide


3h 450°C


1h 600°C
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400



TRAITEMENT THERMIQUE A 200°C A L'AIR AMBIANT

STRUCTURE MOLECULAIRE			80°	200°				300°		400°		450°	600°
Groupement	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	1h	4h	24h	48h	72h	1h	4h	1h	4h	3h	1h
squelette du polymère													
$-CH_2-$	ν_{asym}	2940	=	=	=	=	=	–	=	–	=	– –	
	ν_{sym}	2870	=	=	=	=	=	–	=	–	=	– –	
	δ_s	1450	=	–	=	=	=	–	=	–	palier	~	
	δ_w	1310	=	–									
	δ_t	1220	+	+	=	=	=	—	=				
$\geq CH$		2890	=	invisible									
		1360	=	inutilisable									
		1340	=	=	=	=	=	=	=	—	épaulement	~	~
$-C\equiv N$	ν	2240	–(≈)	–	=	=	—	—	—	– –	—		
Segmentation													
$-CH_3$	ν_{asym}	2970	–(≈)	–	=	=	=	—	=	—			
	ν_{sym}	2880	=	=	=	=	=	—	=	—			
	δ_{asym}	1460	invisible										
	δ_{sym}	1370	=	inutilisable									
$-CH=CH-$	ν	3000	=	inutilisable.									
cis	δ dans le plan	1420	=	—	—	—	—	—	—	=			
	δ hors du plan	770	•										
trans	δ dans le plan	1300	=	invisible									
	δ hors du plan	330	•	=	=	~							
Cyclisation													
$\geq(C=N)-$	ν	1570	=	↔ ++	+	=	=	+	+	(1580) —	(1580) —	~	~
		1270					palier	+	= ⋋	+ ⋋	=	—	~
		1380					•	+	=	+	=	—	—
Liaison double carbone-carbone				(1630)		(1625)				(1610)		(1605)	(1590)
$\geq C=C\leq$	ν	1640	—	+ +	+ +	=	=	+	+	+	=	—	—
Liaisons Azote-Hydrogène													
$\geq C=NH$	$\nu_{(NH)}$	3360	=	+	+	=	=	—	= (–)	–	=	– –	~
	$\nu_{(C=N)}$	2200	=	= (+)	= (+)	=	=	—	—	– –	– –	– –	~
RR'NH	$\nu_{(NH)}$	3460	+	= (+)	=	=	=	=	=				
	$\nu_{(C-N)}$	1170	=	= (+)	=	=	=	=	=	—	=		
Oxydation													
$C=O$	ν	1710				•	+	+	=	=	=		

Code =
- \+ augmentation d'intensité.
- – diminution "
- = pas de changement.
- ↔ élargissement
- ⋋ résolution meilleure
- ~ à peine visible

TABLE II

CONCLUSION

La spectroscopie infra-rouge a fourni des informations précises sur la structure moléculaire de films obtenus par électropolymérisation cathodique d'acrylonitrile en milieu organique aprotique.

La couche mince est bien constituée de polyacrylonitrile dont la structure peut être schématisée en deux parties :

- le squelette aliphatique, caractérisé par une succession de groupements moléculaires $-CH_2-$ et $\geqslant CH$ alternés qui gardent leur identité propre.

- les groupements nitriles pendants $-C\equiv N$, greffés sur le squelette en position isotactique, dont l'orientation, du fait de leur moment dipolaire peut conduire par recouvrement d'orbitales à la création d'une zone à niveaux élargis.

Bien qu'obtenus ex-situ, à partir d'un polymère relaxé, les résultats issus de la spectroscopie d'absorption infra-rouge permettent d'approfondir les mécanismes mis en jeu au cours de la croissance d'un film à la surface d'un métal. La structure du film est caractéristique des paramètres adoptés pour sa préparation ; en particulier, au niveau des altérations.

Les mécanismes généraux de formation des altérations de structure (cyclisation, segmentation, liaisons azote-hydrogène), ont été précisés sur la base de processus électrochimiques.

Ceci nous permet d'envisager les moyens, soit de renforcer, soit de faire disparaître les altérations et donc, d'intervenir sur les propriétés physico-chimiques des films obtenus.

La spectroscopie infra-rouge nous a aussi permis de préciser la nature des transformations subies par le PAN au cours des traitements thermiques successifs dans des milieux environnants différents (vide et en présence d'oxygène).

Les transformations observées, cyclisation intra-chaîne, réticulation par liaison carbone/carbone ou carbone/azote, la déshydrogénation du polymère puis sa dénitrogénation apparaissent à des températures bien définies :

La cyclisation intra-chaîne est pratiquement complète à 200°C après 24 heures de traitement dans le vide. Les groupements nitriles des chaînes qui n'ont pas participé à cette transformation, en particulier ceux qui se trouvent en extrémité de chaîne, entraînent une réticulation inter-chaîne, à 300°C.

La réticulation se développe dès 4 heures à 200°C par formation d'imino-nitrile ou par ouverture des liaisons terminales ; elle est complète à 300°C.

Ces différentes transformations sont de nature allotropique.

Les transformations qui se produisent à des températures supérieures sont de nature chimique :

La déshydrogénation du squelette aliphatique commence à 300°C et s'étend à tout le réseau.

La dénitrogénation commence à 400°C.

La liaison métal-film n'est pas détruite à 600°C.

L'enchaînement des traitements thermiques sous vide a modifié la structure du polymère ; il met en évidence les étapes conduisant à la formation de fibres de carbone.

En présence d'oxygène les transformations sont accélérées mais le produit résultant n'est plus du polyacrylonitrile.

Les relations observées entre les paramètres du traitement thermique (température, pression, durée) et les transformations structurales facilitent l'interprétation des résultats issus des expériences réalisées à l'aide de la spectroscopie de désexcitation de métastables.

Le processus de cyclisation intra-chaîne favorise la conduction électrique par la conjugaison des liaisons carbone/azote. Mais les mécanismes de réticulation inter-chaîne et de formation de structures aminées freinent la circulation électronique.

Dans l'avenir, nous projetons d'effectuer les études par spectroscopie d'absorption infra-rouge sur des échantillons placés en cellules étanches :

- la croissance du film sera ainsi étudiée, par corrélation entre les informations obtenues simultanément par spectroscopie infra-rouge et mesures électrochimiques potentiodynamiques, en fonction des paramètres expérimentaux ;

- nous projetons d'étudier la cinétique des transformations chimiques au cours des traitements thermiques par spectroscopie infra-rouge in situ. La mise en oeuvre de ces techniques nous permettra d'aborder efficacement un programme de recherches sur les propriétés électroniques et structurales des films électropolymérisés dopés.

A N N E X E S

ANNEXE 1

METHODES DE CARACTERISATION ELEMENTAIRE DES FILMS

Après l'électropolymérisation, la topographie de la surface du film est examinée au microscope électronique à balayage (MEB). Sa composition est définie à l'aide de la spectroscopie AUGER et de la spectrométrie d'ions (SIMS).

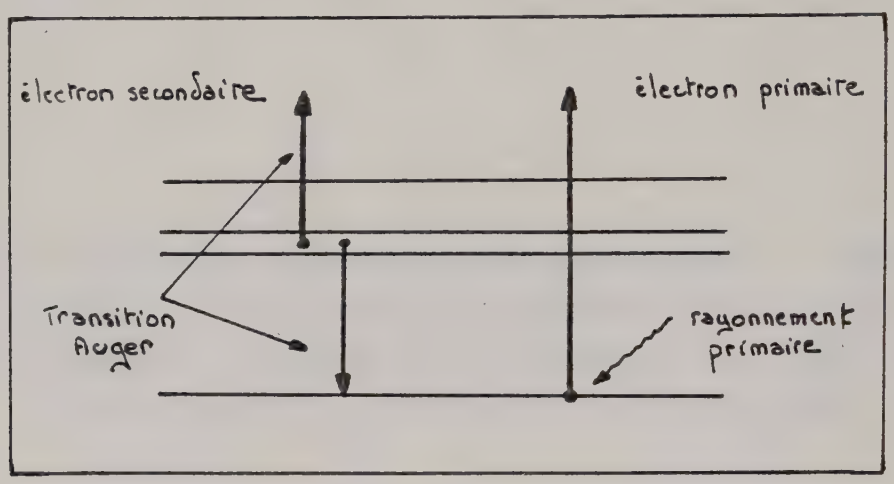
1 - MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Dans un microscope électronique à balayage, un très fin faisceau d'électrons est focalisé sur la surface d'un échantillon qu'il balaye ligne par ligne sur une aire limitée (de quelques microns carrés à un millimètre carré). Le très petit volume de matière bombardé émet notamment des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés (venant du faisceau lui-même après réflexion sur la surface). Le signal d'intensité variable suivant le lieu bombardé, est transmis sur l'écran d'un oscilloscope où se forme l'image du relief de l'échantillon.

2 - SPECTROSCOPIE AUGER / 50 /

Lorsqu'un atome isolé ou lié à d'autres atomes est ionisé en couche profonde sous l'effet de divers rayonnements (photons X, électrons), il existe essentiellement deux processus de relaxation pour l'atome ionisé : émission d'un photon X ou d'un électron Auger.

L'émission d'un électron Auger résulte du mécanisme suivant : un électron vient occuper la lacune créée dans la couche profonde. L'énergie libérée par la transition de l'électron, égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux considérés permet l'extraction d'un second électron.



L'utilisation de cette technique nous a permis de mettre en évidence la présence des éléments constitutifs d'un film de PAN électropolymérisé, exempt d'impuretés comme l'oxygène ou le chlore.

3 - SPECTROMÉTRIE D'IONS (SIMS) / 51 /

Elle permet d'analyser la composition d'un solide par spectrométrie de masse des ions émis sous l'effet d'un bombardement primaire d'ions d'énergie comprise entre quelques dizaines d'eV et quelques keV.

Dans l'appareillage utilisé, la couche mince de l'échantillon est bombardée sur quelques mm^2 par un faisceau d'ions Argon (tension d'accélération quelques centaines de V à 1 kV

et densité d'ions environ 10^{-10} A.cm^{-2}). Les ions émis par la cible sont sélectionnés en masse par un système quadrupolaire.

Le SIMS nous a permis de constater que le film est constitué de groupements caractéristiques de polymère.

Mais les trois techniques représentées brièvement ci-dessus produisent d'importants dommages sur la couche mince ; elles ne peuvent être les méthodes d'investigation essentielles.

ANNEXE 2

LA MDS

1 - L'ÉTAT MÉTASTABLE

Un atome se trouvant dans un état excité se désexcite en général en émettant un photon (désexcitation radiative). Cependant, pour certains états excités, la transition est interdite par les règles de sélection, la durée de vie de ces états est alors très grande car leur désexcitation radiative n'a lieu que par des mécanismes de faible probabilité. De tels états sont appelés "métastables". Leur désexcitation se fera par collision inélastique avec d'autres atomes, d'où leur intérêt en tout domaine où est requise une certaine quantité d'énergie.

2 - MÉCANISMES DE L'INTERACTION MÉTASTABLE-SURFACE SOLIDE

Des atomes métastables thermiques étant de grands réservoirs d'énergie potentielle, mais de faible énergie cinétique, leur collision sur une cible modifie très peu l'agencement atomique de la surface. L'atome s'approche très lentement de la surface, son diamètre étant beaucoup plus grand que le pas du réseau, sa probabilité de pénétration dans celui-ci est nulle. L'interaction est non destructive et purement superficielle.

Si au cours de la collision, le métastable ne modifie que très peu la structure de la surface, il ne lui en communique

pas moins son énergie potentielle. Des électrons sont alors éjectés de la surface. L'analyse de l'énergie cinétique de ces électrons fournit des informations sur la structure électronique superficielle du solide.

Pour expliquer l'émission d'électrons, deux mécanismes sont possibles, suivant la position du niveau métastable par rapport aux niveaux libres de la surface : figure 29.

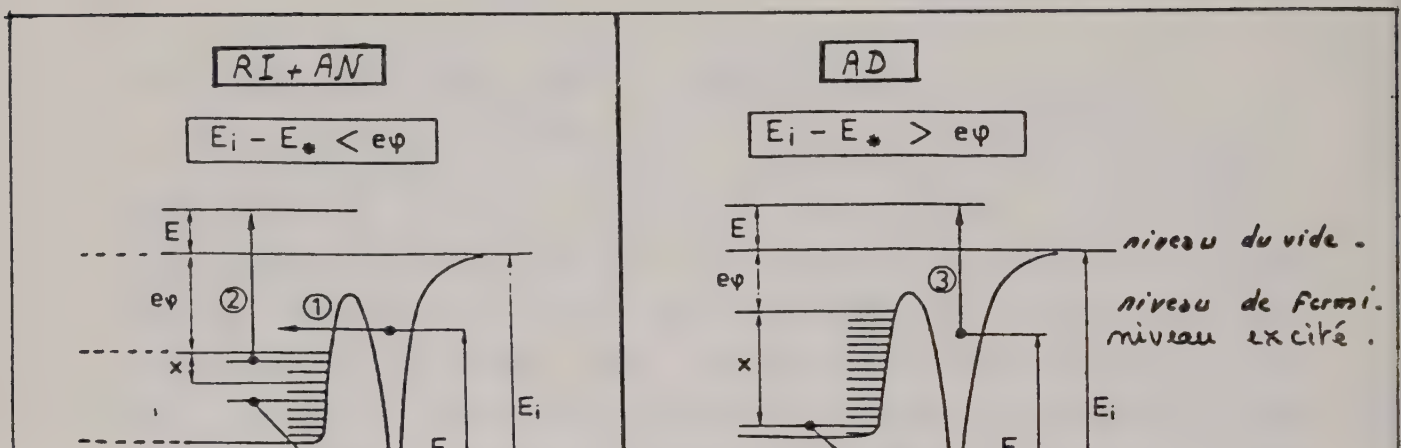


Figure 29 - Mécanismes de l'interaction métastable-surface.

* Ionisation résonnante + neutralisation Auger : RI + AN

Quand le niveau excité se trouve en face des niveaux libres de la surface, l'électron subit une transition résonnante (1). L'ion He^+ est alors neutralisé par un électron du solide. L'énergie libérée par cette transition provoque l'émis-

sion d'un autre électron avec une énergie cinétique :

$$E = E_i - 2\,(x + e\varphi)$$

où $e\varphi$ est le travail de sortie du métal ; E_i est l'énergie d'ionisation de l'atome incident ; x est l'énergie de l'électron du solide par rapport au niveau de Fermi.

C'est le processus "à deux électrons".

La distribution en énergie des électrons émis n'est pas l'image directe de la densité des états du solide.

Ce mécanisme se produit avec les métaux propres, tels le molybdène et le nickel.

* Désexcitation Auger directe : AD

Quand le niveau excité se trouve en face des niveaux occupés, un électron du solide tombe au niveau fondamental de l'atome et l'électron excité est éjecté avec une énergie :

$$E = E^* - (x - e\varphi)$$

où E^* est l'énergie de l'état métastable.

C'est le processus Penning (ou "à un électron").

La distribution en énergie est ici l'image directe de la densité des états du solide.

Ce mécanisme se produit avec des métaux recouverts d'adsorbats, par exemple Mo + O_2 / 52 /.

III - MÉCANISME DE L'INTERACTION AVEC UNE COUCHE ORGANIQUE

Le modèle de bandes n'est plus valable pour une couche organique. On ne parle plus alors de niveau de Fermi, de travail de sortie ...

D'autre part, la couche est suffisamment épaisse pour que les atomes métastables ne voient pas le métal substrat. On s'attend à un processus du type Auger direct. Ceci est confirmé par la similitude de forme entre le spectre issu de la photoémission UV (UPS) et celui issu de la MDS. Chacune mettant en jeu un seul électron, l'énergie cinétique de l'électron éjecté est obtenue à partir des relations suivantes :

$$E_{c_{e^-}} = E_{h\nu} - E_1 \qquad \text{pour les photons } (h\nu)$$

$$E_{c_{e^-}} = E_{*} - E_1 \qquad \text{pour } He^*$$

où E_1 est l'énergie de liaison de l'électron dans la couche organique.

	$E_{h\nu}$	E_*
Hélium	21,2	19,8

IV - LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les éléments du montage sont schématiquement représentés sur la figure 30.

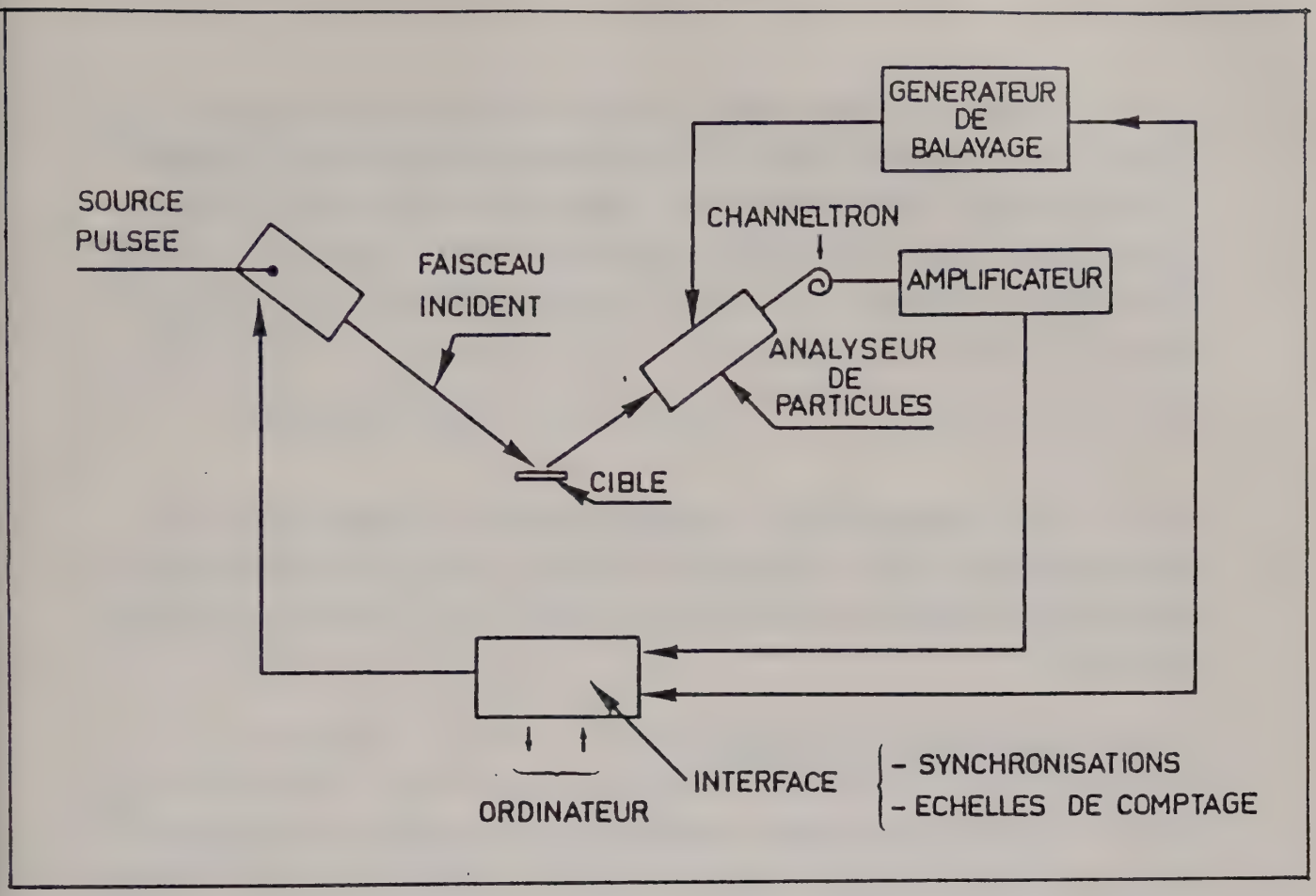


Figure 30 - Diagramme du dispositif expérimental.

1 - La source d'atomes métastables

Le faisceau est obtenu par bombardement électronique d'un gaz rare dans une enceinte sous pression de 15 Pascal : le gaz est soumis à une décharge électrique intense produite entre un filament parcouru par un courant de 40 Ampères et une anode portée au potentiel de 100 Volts par rapport au filament. Les atomes sortent par effusion thermique, à travers le diaphragme formé de l'anode percée en son centre.

. La méthode du temps de vol

Le faisceau issu de la source contient aussi des photons qui provoquent une émission électronique. Il faut donc séparer les électrons en fonction de la particule incidente.

La solution adoptée dans le laboratoire a été de provoquer une décharge pulsée : un système électronique permet d'exciter les atomes pendant un temps t et avec une période déterminée. Compte tenu de la distance entre source et cible (70 cm), la fréquence de répétition doit être telle que les particules les plus lentes, les He*, soient arrivées sur la cible avant que n'y parviennent les plus rapides, les photons, du paquet suivant.

Deux échelles de comptage, dont les ouvertures sont synchronisées avec la pulsation de la source et complètement disjointes, comptent les électrons émis pour chaque particule incidente.

2 - Le système de pompage

La cible doit être très propre et sans environnement chimique. Elle doit être maintenue sous ultra-vide (10^{-8} Pascal). Ce vide très poussé est fait dans l'enceinte expérimentale par une cryopompe (à l'hélium liquide) et au niveau du trajet du faisceau d'atomes métastables par des pompes à diffusion : le faisceau passe d'une région de haute pression (15 Pascal) dans la source, à une région de très basse pression (l'enceinte).

3 - L'enceinte expérimentale

Elle contient les différents appareils de mesure.

Elle comprend en particulier la cible et l'analyseur d'électrons :

- La cible, constituée par la surface à étudier, est suspendue à un porte-échantillon permettant des rotations autour des axes horizontal et vertical. Un thermocouple en Chromel-Alumel mesure la température de la cible.

- L'analyseur d'électrons du type hémisphérique à 180°, solidaire d'un support mobile par rotation autour de la cible. A la sortie, les électrons sont détectés par un Channeltron (multiplicateur d'électrons). Le signal est amplifié dans un amplificateur-discriminateur avant d'être envoyé dans la chaîne de comptage.

4 - L'instrumentation électronique

Elle permet l'enregistrement simultanée des électrons provenant de chaque type de particule incidente. Etant donnée la faiblesse du signal observé, des techniques de comptage à faible niveau de bruit ont été développées.

Un système logique d'acquisition digitale relié à un mini-ordinateur (Apple II), contrôle la séquence des opérations d'acquisition et assure la synchronisation de toutes les fonctions.

ANNEXE 3

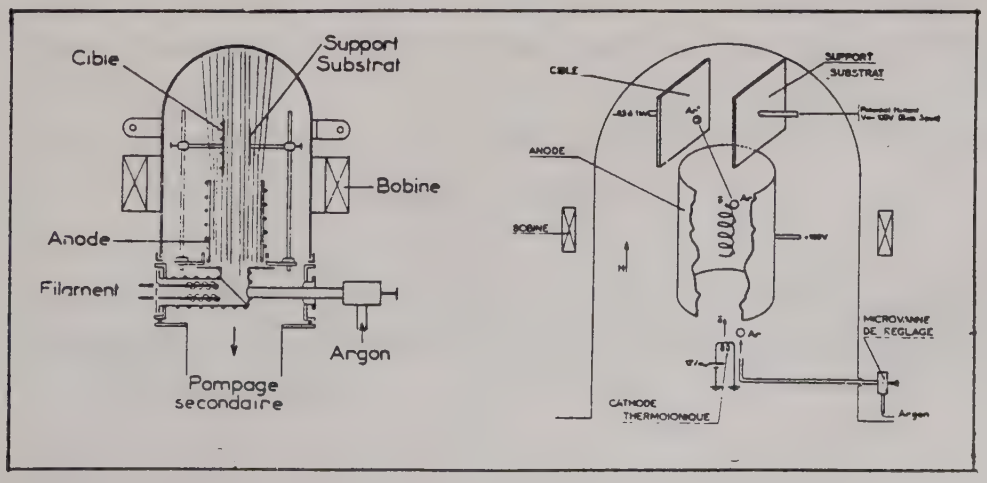
LE PROCEDE DE PULVERISATION TRIODE

Une cathode chaude émet des électrons qui sont accélérés dans le champ électrique entre cathode et anode. Ils ionisent le gaz (Argon) introduit dans l'enceinte maintenue sous vide. Les ions Ar^+ bombardent la cible de Nickel portée à un potentiel négatif, provoquant l'éjection des atomes de Nickel qui se déposent sur la pièce à recouvrir.

Les conditions expérimentales jouent un rôle déterminant dans la qualité (pureté, homogénéité et adhérence) des films déposés.

Le dépôt du film de Nickel est obtenu sous une pression d'Argon de $1{,}3.10^{-4}$ Pa. L'énergie des ions Ar^+ est de 1 keV, l'intensité du courant cible de 80 mA.

L'appareil utilisé est une station de pulvérisation Alcatel type SM 450 / 53 /.



ANNEXE 4

ELEMENTS DE THEORIE SUR LES SPECTRES MOLECULAIRES

Une molécule polyatomique possède un grand nombre de degrés de liberté. Son énergie est la somme des énergies électroniques, de vibration et de rotation. Ses niveaux énergétiques sont quantifiés. A chaque niveau électronique, correspond une série de niveaux de vibration auxquels correspond une série de niveaux de rotation.

L'absorption d'un photon provoque une transition entre deux niveaux pourvu que l'énergie du photon corresponde à la différence d'énergie entre ces deux niveaux.

Cette absorption résonnante est à l'origine de la spectroscopie d'absorption infra-rouge / 27 /.

Les énergies de rotation sont petites, l'énergie des quantas nécessaires pour provoquer une transition entre deux niveaux de rotation est faible ; les quanta correspondants appartiennent au domaine de l'infra-rouge lointain (au-dessus de 30 μ). Les énergies de vibration sont plus grandes ; les quanta absorbés font partie du domaine de l'infra-rouge moyen (3-30 μm) ou infra-rouge proche (0,76-3 μ).

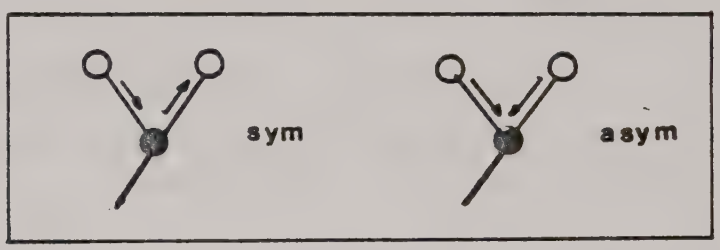
Les quanta absorbés dans le domaine visible (0,4-0,76 μ) et l'ultra-violet (au-dessous de 0,4 μm) apparaissent lors des transitions électroniques.

1 - LES MODES DE VIBRATION ET DE ROTATION

Seules les vibrations et les rotations, qui conduisent à une variation du moment dipolaire de la molécule, sont actives en infra-rouge.

Au cours d'une vibration de fréquence ν_i, chaque noyau de la molécule vibre en phase avec une amplitude relative qui lui est propre. La fréquence et l'amplitude varient avec la nature de la vibration, et varient donc avec la nature des liaisons et de la structure géométrique de l'édifice.

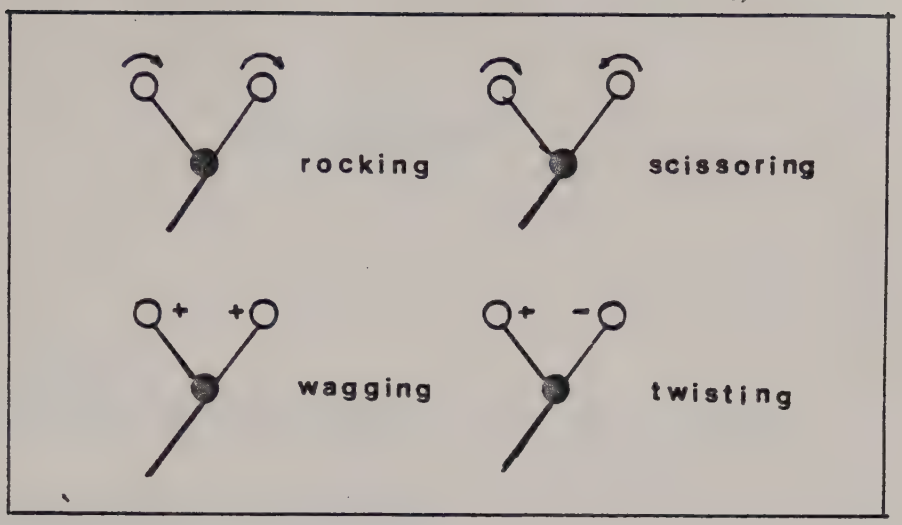
Il est facile d'identifier les vibrations de valence, ou vibrations d'élongation (stretching vibration). Elles sont dites symétriques ou antisymétriques.



Vibration de valence (stretching).

D'autres vibrations correspondent à :

- des déformations d'angle de valence, on les appelle vibrations de déformation (bending formation) ;
- des vibrations dans le plan du groupe, du type cisaillement (scissoring) ou du type rotation plane (rocking) ;
- des vibrations hors du plan, soit du type balancement (wagging), soit du type torsion (twisting).



Vibrations de déformation angulaire (bending)

Les signes + et - symbolisent les vibrations perpendiculaires au plan du papier.

La totalité du spectre, contenant les informations relatives à ces divers modes de vibration, doit être prise en compte pour parvenir à la description de l'édifice moléculaire étudié.

2 - VARIATIONS DES FRÉQUENCES ET DE L'INTENSITÉ DE VIBRATION

La forme et l'intensité d'un groupe sont fonctions de l'environnement dans la molécule.

Il y a couplage vibrationnel entre les différents groupes quand :

- un atome est commun à plusieurs groupes ;
- les groupes couplés absorbent individuellement à des fréquences très voisines ;
- la liaison de valence intervient en même temps que la déformation d'angle / 54 /.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.D. IDOL, Jr.
Applied Polymer Symposium, n° 25, 1-18 (1974).

2 - G. CHAMPETIER, L. MONNERIE
"Introduction à la Chimie Organique", Masson (1969).

3 - Recherche bibliographique effectuée au Service de Documentation de Saclay, avec les "mots clés" suivants :

SEARCH HISTORY

SET	ITEMS	Description
1	4547	Polyacrylonitrile
2	2381	Infrared(W)spectroscopy
3	36428	Infrared(W)spectra
4	1327	Infrared(W)spectrum
5	3245	IR(W)spectroscopy
6	14197	IR(W)spectra
7	12483	IR(W)spectrum
8	64	1*(2+3++4+5+6+7)
9	3826	Thermal(W)degradation
10	18116	Heat(W)treatment
11	2124	Thermal(W)treatment
12	59	Reticulation
13	9	Cyclisation
14	169	1*(9+10+11+12+13)
15	67867	Copolymer? ?
16	50	8-15
17	160	14-8
18	1922	Heat(W)treated
19	27	18*1
20	179	19+17

4 - Rajani K. SAMAL et al.
J. Polym. Sci., 20, 53 (1982).

5 - R.B. CUNDALL, D.D. EKY et J. WORRALL
J. Polym. Sci., 58, 869 (1962).

6 - H. SOBUE and T. TABATA
J. of Polym. Sci., 43, 459 (1960).

7 - G. HENRICI-OLIVE and S. OLIVE
"Advances in Polymer Science".
Polymers Springer-Verlag, Berlin (1979).

8 - N. GRASSIE et N. HAY
Journal of Polymer Science, 56, 189 (1962).

9 - M.M. WHITE
Thin Solid Films, 18, 157 (1973).

10 - S. MADARSKY
J. Polym. Sci., 9, 133 (1951).

11 - M.A. HAVENS, M.E. BIOLSI et K.G. MAYHAN
J. Vac. Sci. Technol., 13, 575 (1976).

12 - M. MURPHY, M.G. CARANGELO, M.B. GINAINE, M.C. MARKHAM
J. of Polym. Sci., 54, 107 (1961).

13 - M.M. BAIZER
J. Electrochem. Soc., 111, 215 (1964).

14 - B.L. FUNT et F.D. WILLIAMS
J. of Polym. Sci., Part A, 2, 865 (1964).

15 - T. AZAHARA, M. SENO, M. TSUCHIYA
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 42, 2416 (1969).

16 - N. YAMASAKI, I. TANAKA, S. NAKHAMA
J. Macromol. Sci. Chem., A 2 (6), 1121 (Oct. 1968).

17 - F. BRUNO, M.C. PHAM, J.E. DUBOIS
Journal de Chimie Physique, 72, n° 4 (1975).

18 - A. DESBENE-MINVERNAY, J.E. DUBOIS
J. Electroanal. Chem., 89, 149 (1978).

19 - G. LECAYON
Rapport CEA n° 2181 (1981).

20 - G. LECAYON, Y. ROUIZEM, C. LE GRESSUS, C. REYNAUD, C. BOIZIAU, C. JURET
Chemical Physics Letters, 91 (1982).

21 - O.C. BOCKMAN, C. SCHUERCH
Polymer Letters, 1, 145 (1963).

22 - H.G. ELIAS
Macromolecules Structures and Properties (vol. 2), John Wiley, Londres (1977).

23 - C. REYNAUD, C. JURET, C. BOIZIAU
Surface Science, 126, 733 (1983).

24 - C. REYNAUD, C. BOIZIAU, G. LECAYON et C. LE GRESSUS
Scanning Electron Microscopy, 949-959 (1982).

25 - G. CAUQUIS
L'Actualité Chimique, publiée par la Société Chimique de France et la Société de Chimie Industrielle, Nov. 1982.

26 - G.N. J. PORT, A. PULLMAN
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 31, 231 (1973).

27 - M. AVRAM, G.H.D. MATEESCU
Spectroscopie infra-rouge. Applications en Chimie Organique, Dunod, Paris 1970.

28 - J.D. ROBERTS, M.C. CASERIO
Chimie Organique Moderne.
Edition dirigée par J.M. CONIA (1968).

29 - C. REYNAUD, A. RICHARD, C. JURET, R. NUVOLONE,
C. BOIZIAU, G. LECAYON et C. LE GRESSUS
Thin. Solid Films, 92, 355-359 (1982).

30 - S.H. LIU
Surface Sci., 101, 49 (1980).

31 - K. DOBHOLFER and J. ULSTRUP
J. Phys (Paris).
Colloq. C5, 38 (11, Suppl.), 49 (1977).

32 - YAHYA BOUIZEM
Thèse de Magister, Université d'Oran (1983).
Thèse soutenue le 8 Mars 1983.

33 - C. DUKE and L. SCHEIN
Physics Today, 42 (Feb. 1980).

34 - N. GRASSIE and I.C. Mc NEILL
J. Polym. Sci., 27, 207 (1958).

35 - M.M. COLEMAN et R.J. PETCAVITCH
J. Polym. Sci. Polymer Physics Ed. 16, 821 (1978).

36 - N. SKODA, J. SCHURZ and H. BAUZER
Z. Phys. Chem., 210, 35 (1959).

37 - R.J. PETCAVITCH, P.C. PAINTER, M.M. COLEMAN
J. Polym. Sci., Polymer Physics Edition. 17, 165 (1979).

38 - J.N. HAY
J. Polym. Sci., Part. A-1; 6, 2127 (1968).

39 - F.A. BELL, R.S. LEHRLE and J.C. ROBB
Polymer, vol. 12, n° 9, 579 (1971).

40 - J.J. RITSKO, G. CRECELIUS, J. FINK
Physical Review B, 27, n° 4, 2612 (Feb. 1983).

41 - A.K. GUPTA, R.P. SHINGHAL and V.K. AGARWAL
J. of Applied Polymer Science, 26, 3599 (1981).

42 - L.K.H. VAN BEEK
J. of Applied Polymer Science, 9, 553 (1965).

43 - M.A. SZYMANSKI, R.E. ERICKSON
Infrared Band Handbook, IFI/PLENUM (1970).

44 - A.M. BUTKUS and Cary Y. YANG
Synthetic Metals, 3, 151 (1981).

45 - E. FITZER and D.J. MÜLLER
Mahomol. Chem., 144, 117 (1971).

46 - J.L. HURON et J. MEYBECK
European Polymer Journal, vol. 13, 553 (1977).

47 - R.C. HOUTZ
Textile Res. J., 20, 786 (1950).

48 - J.L. JACQUEMIN, A. ARDAHAN and G. BORDURE
Journal of Non-Crystalline Solids, 28, 249 (1978).

49 - A.E. STANDAGE and R.D. MATKOWSKY
European Polymer Journal, 7, 775 (1971).

50 - C. LE GRESSUS
Techniques de l'Ingénieur, p. 2620 (1978).

51 - G. BLAISE
Le Vide, 189, 193 (1978).

52 - F. MUCCHIELLI
Thèse, Université Paris 6, Mai 1981.

53 - J.J. BESSAT
CIT-Alcatel.

54 - R.M. SILVERSTEIN, G. CLAYTON BASSLER et TERENCE C. MORILL
Spectrometry identification of organic compounds third edition.
John Wiley & Sons (1974).

55 - D. DOLPHIN, A. WICK
Tabulation of infrared spectral data
John Wiley & Sons (1977).